ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 25 JUIN 1923.

PRÉSIDENCE DE M. ALBIN HALLER.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ASTRONOMIE. — *Sur la détermination des faibles diamètres par la méthode interférentielle*. Note de M. MAURICE HAMY.

Dans une Communication précédente ([1]), consacrée à l'étude des franges qui prennent naissance au foyer d'une lunette dont l'objectif est recouvert d'un écran dans lequel sont pratiquées deux fentes égales et parallèles, de largeur a, et dont les centres sont placés à la distance l, j'ai montré que la considération des variations d'intensité du maximum central, lorsqu'on fait varier l, est insuffisante pour fournir des indications sur la valeur du diamètre angulaire de la source, supposée homogène et circulaire.

L'évanouissement des deux minima, enserrant le maximum central, qui correspond à un phénomène physiquement observable, est, au contraire, susceptible de fournir la valeur du diamètre ε, à condition de connaître la relation exacte existant entre ε et la distance l qui provoque leur disparition. Cette relation, qui se réduit à

$$\varepsilon = 1,22 \frac{\lambda}{l},$$

lorsque la largeur des fentes est négligeable, par rapport à la distance l de leurs centres, ne peut s'établir simplement dans le cas général. La présente Note a pour objet d'aborder l'étude de la question.

Soit θ la distance angulaire, dans le sens de l'écartement des fentes, d'un

---

([1]) *Comptes rendus*, t. 175, 1922, p. 1123.

point P du champ de la lunette à l'image du centre de la source. Appelant λ la longueur d'onde des radiations qui ont accès dans l'œil de l'observateur et faisant

$$\tau = \frac{2\theta}{\varepsilon}, \qquad \frac{a}{l} = \alpha, \qquad m = \pi\frac{l\varepsilon}{\lambda},$$

l'intensité lumineuse au point P est, comme on l'a déjà dit antérieurement, proportionnelle à l'intégrale

$$(1) \qquad I = 2\int_{-1}^{+1}\sqrt{1-u^2}\left[\frac{\sin m\alpha(u-\tau)}{m\alpha(u-\tau)}\right]^2 \cos^2 m(u-\tau)\,du.$$

Posant

$$2m\tau = x,$$

$$S(m) = \frac{4}{\pi}\int_0^1 \sqrt{1-u^2}\cos 2mu\,du; \qquad T(m) = \frac{4}{3\pi}\int_0^1 (1-u^2)^{\frac{3}{2}}\cos 2mu\,du$$

et supposant d'abord α très petit, on trouve, en développant I suivant les puissances de α et négligeant α^4,

$$(2) \quad \frac{2}{\pi}I = 1 + S(m)\cos x - \frac{\alpha^2}{6}\left[\frac{x^2}{2} + \frac{m^2}{2} + \left\{\frac{S(m)}{2}x^2 + 2m^2S(m) - 6m^2T(m)\right\}\cos x - 4m^2T(m)\,x\sin x\right].$$

Les valeurs numériques des fonctions $S(m)$ et $T(m)$, pour diverses valeurs de m, sont d'ailleurs fournies par des tables insérées dans ma précédente Communication. La plus petite racine positive de $S(m)$, d'après ces tables, est

$$m = m_1 = 1,916.$$

Les conditions de disparition des deux minima qui enserrent le maximum central sont identiques à cause de la symétrie des franges. Il suffit donc de s'occuper du minimum, correspondant à la racine de la dérivée $\frac{\partial I}{\partial x}$ qui se réduit à $x = \pi$, lorsque α tend vers zéro. Cette racine, quand α possède une très petite valeur, se déplace lorsque m croît à partir de zéro. Le minimum mobile qui lui correspond ne vient d'ailleurs à aucun moment en coïncidence avec le maximum central, ainsi qu'il résulte de ma précédente Communication. Le minimum ne pouvant disparaître que si la racine devient double, pour une valeur convenable $m = \mu_1$, la valeur limite $x = \xi$ de cette racine et la valeur $m = \mu_1$ elle-même, font partie des solutions communes aux deux équations $\frac{\partial I}{\partial x} = 0$, $\frac{\partial^2 I}{\partial x^2} = 0$, en considérant x et m comme les inconnues.

On a d'ailleurs, d'après l'expression (2),

$$(3)\quad \left\{\begin{aligned} \frac{2}{\pi}\frac{\partial \mathrm{I}}{\partial x} &= -\mathrm{S}(m)\sin x - \frac{\alpha^2}{6}\Big[x + x\,\{\mathrm{S}(m) - 4m^2\mathrm{T}(m)\}\cos x \\ &\qquad - \Big\{\frac{\mathrm{S}(m)}{2}x^2 + 2m^2\mathrm{S}(m) - 2m^2\mathrm{T}(m)\Big\}\sin x\Big], \\ \frac{2}{\pi}\frac{\partial^2 \mathrm{I}}{\partial x^2} &= -\mathrm{S}(m)\cos x - \frac{\alpha^2}{6}\Big[1 + \Big\{(1-2m^2)\mathrm{S}(m) - 2m^2\mathrm{T}(m) - \mathrm{S}(m)\,x^2\Big\}\cos x \\ &\qquad - 2x\,\{\mathrm{S}(m) - 2m^2\mathrm{T}(m)\}\sin x\Big]. \end{aligned}\right.$$

Je dis que ξ est la plus petite racine positive en x du système et μ_1 la plus petite racine positive en m qui rend $x = \xi$ racine double de $\frac{\partial \mathrm{I}}{\partial x}$.

En effet, la racine qui devient double est la plus petite racine positive de $\frac{\partial \mathrm{I}}{\partial x}$; donc sa limite, quand elle devient double, doit être la plus petite racine positive du système. Une objection peut être faite à ce raisonnement. Il pourrait arriver que la plus petite racine réelle positive du système provînt de la rencontre de deux racines imaginaires, quand on fait croître m. Dans ce cas, les racines tendraient vers leur limite réelle par des valeurs imaginaires quand m augmente. Or nous établirons que la plus petite racine positive ξ du système est la limite de deux racines réelles, quand m augmente et tend vers la plus petite valeur positive μ_1, pour laquelle ces deux racines se rencontrent.

Égalant à zéro les expressions (3) de $\frac{\partial \mathrm{I}}{\partial x}$ et $\frac{\partial^2 \mathrm{I}}{\partial x^2}$, faisant passer les termes en α^2, dans les seconds membres, élevant au carré et ajoutant, on reconnaît que $\mathrm{S}(\mu_1)$ est une quantité de l'ordre de grandeur de α^2. Comme $\mathrm{S}(m)$ est nul, pour $m = m_1 = 1{,}916$, on doit en conclure que μ_1 diffère de m_1 d'une quantité de l'ordre de α^2. Il résulte de là : 1° que dans les deux équations précédentes, on peut remplacer m par m_1, dans les coefficients de α^2, puisque l'on néglige α^4, ce qui fait disparaître, dans ces coefficients, les termes dépendant de $\mathrm{S}(m)$ et fait prendre à $\mathrm{T}(m)$ la valeur $\mathrm{T}(m_1) = 0{,}0549$; 2° on a

$$(4)\quad \begin{aligned} \mathrm{S}(\mu_1) &= \mathrm{S}(m_1) + (\mu_1 - m_1)\left[\frac{d\mathrm{S}(m)}{dm}\right]_{m=m_1} + \text{termes en } \alpha^4 \\ &= -4m_1\mathrm{T}(m_1)(\mu_1 - m_1) + \text{termes en } \alpha^4, \end{aligned}$$

d'où

$$(5)\quad \mathrm{S}(\mu_1) = -0{,}421(\mu_1 - m_1) + \text{termes en } \alpha^4.$$

Éliminant α^2 entre les deux équations ainsi simplifiées, on a l'équation

suivante qui détermine ξ :

$$\sin\xi - 2m_1^2\mathrm{T}(m_1)\sin 2\xi - \xi\{\cos\xi - 4m_1^2\mathrm{T}(m_1)\} = 0.$$

On reconnaît aisément que la dérivée du premier membre

$$\sin\xi[\xi + 8m_1^2\mathrm{T}(m_1)\sin\xi]$$

n'a pas d'autres racines réelles que celles du facteur $\sin\xi$, $8m_1^2\mathrm{T}(m_1)$ étant inférieur à 2 et positif. L'application du théorème de Rolle montre ensuite que l'équation à résoudre, dont le premier membre, pour ξ voisin de zéro, peut s'écrire

$$\frac{1}{3}\xi^3[1 + 8m_1^2\mathrm{T}(m_1)] + \xi^5(\;) + \ldots,$$

cette application, dis-je, fait voir que la plus petite racine positive de l'équation est comprise entre π et 2π, intervalle qui peut d'ailleurs être resserré entre $3\frac{\pi}{2}$ et 2π. On trouve, par des substitutions et par interpolation,

$$\xi = 5,577.$$

Portant cette valeur dans l'une ou l'autre équation $\frac{\partial \mathrm{I}}{\partial x} = 0$, $\frac{\partial^2 \mathrm{I}}{\partial x^2} = 0$, modifiée comme il a été dit ci-dessus, on en tire

$$\mu_1 = m_1 - 1,15\alpha^2$$

ou

(6) $$\mu_1 = 1,916 - 1,15\alpha^2.$$

Il reste à montrer, pour établir que la valeur $m = \mu_1$ répond à la question, que les deux racines de $\frac{\partial \mathrm{I}}{\partial x}$ tendant vers ξ sont réelles, lorsque m tend vers μ_1, par des valeurs inférieures à μ_1. C'est ce qui résulte des considérations suivantes :

Supposons x voisin de ξ, m inférieur à μ_1 et infiniment voisin de μ_1. On peut écrire, si x est racine de $\frac{\partial \mathrm{I}}{\partial x} = 0$,

(7) $$0 = \frac{\partial \mathrm{I}}{\partial x} = \left(\frac{\partial \mathrm{I}}{\partial x}\right)_{x=\xi} + (x-\xi)\left(\frac{\partial^2 \mathrm{I}}{\partial x^2}\right)_{x=\xi} + \frac{(x-\xi)^2}{2}\left(\frac{\partial^3 \mathrm{I}}{\partial x^3}\right)_{x=\xi}$$

en négligeant $(x-\xi)^3$. Or, on a, en dérivant la seconde expression (5),

$$\frac{2}{\pi}\left(\frac{\partial^3 \mathrm{I}}{\partial x^3}\right)_{x=\xi} = \mathrm{S}(m)\sin\xi - \frac{\alpha^2}{6}\Big[\xi\{-3\mathrm{S}(m) + 4m^2\mathrm{T}(m)\}\cos\xi$$
$$- \left\{(3-2m^2)\mathrm{S}(m) - 6m^2\mathrm{T}(m) - \frac{\mathrm{S}(m)}{2}\xi^2\right\}\sin\xi\Big].$$

Pour m suffisamment voisin de μ_1, $\left(\frac{\partial^3 I}{\partial x_3}\right)_{x=\xi}$ a le même signe que $\left(\frac{\partial^3 I}{\partial x^3}\right)_{\substack{m=\mu_1\\x=\xi}}$ et, pour calculer cette expression, on peut remplacer μ_1 par m_1 dans le coefficient de α^2. On n'introduit ainsi qu'une erreur de l'ordre de α^4. On a, en conséquence, $S(m_1)$ étant nul,

$$\frac{2}{\pi}\left(\frac{\partial^3 I}{\partial x^3}\right)_{\substack{x=\xi\\m=\mu_1}} = \sin\xi\, S(\mu_1) - \frac{\alpha^2}{6}[4m_1^2\xi\cos\xi\, T(m_1) + 6m_1^2 T(m_1)\sin\xi].$$

Écrivant, d'autre part, que $x=\xi$, $m=\mu_1$ est solution de $\frac{\partial I}{\partial x}=0$, on a

$$0 = -\sin\xi\, S(\mu_1) - \frac{\alpha^2}{6}[\xi - 4m_1^2 T(m_1)\xi\cos\xi + 2m_1^2 T(m_1)\sin\xi].$$

Éliminant $S(\mu_1)$ entre ces relations, il vient, en observant que $8m_1^2 T(m_1)$ est positif et inférieur à 2,

$$\frac{2}{\pi}\left(\frac{\partial^3 I}{\partial x^3}\right)_{\substack{x=\xi\\m=\mu_1}} = -\frac{\alpha^2}{6}[\xi + 8m_1^2 T(m_1)\sin\xi] < 0.$$

Nous avons donc

$$\left(\frac{\partial^3 I}{\partial x^3}\right)_{x=\xi} < 0.$$

D'autre part, on a

$$\left(\frac{\partial I}{\partial x}\right)_{x=\xi} = \left(\frac{\partial I}{\partial x}\right)_{\substack{x=\xi\\m=\mu_1}} + (m-\mu_1)\left(\frac{\partial^3 I}{\partial x\,\partial m}\right)_{\substack{x=\xi\\m=\mu_1}} + \text{termes en } \alpha^4,$$

les termes négligés étant de l'ordre de α^4, puisque $m-\mu_1$ est de l'ordre de α^2. Or $x=\xi$ et $m=\mu_1$ rendent nul $\frac{\partial I}{\partial x}$, il reste, en conséquence,

$$\left(\frac{\partial I}{\partial x}\right)_{x=\xi} = (m-\mu_1)\left(\frac{\partial^2 I}{\partial x\,\partial m}\right)_{\substack{x=\xi\\m=\mu_1}},$$

et, pour calculer la dérivée partielle dans le second membre, nous devons y négliger les quantités de l'ordre de α^2 qui, multipliées par $m-\mu_1$, deviennent de l'ordre de α^4. On doit donc prendre

$$\frac{2}{\pi}\left(\frac{\partial^2 I}{\partial x\,\partial m}\right)_{\substack{x=\xi\\m=\mu_1}} = -S'(\mu_1)\sin\xi = 4\mu_1 T(\mu_1)\sin\xi = 4m_1 T(m_1)\sin\xi,$$

en négligeant α^2.

Cette expression montre que

$$\left(\frac{\partial^2 I}{\partial x\,\partial m}\right)_{\substack{x=\xi\\m=\mu_1}} < 0,$$

et, par suite,

$$\left(\frac{\partial I}{\partial x}\right)_{x=\xi} > 0 \qquad (\text{pour } m < \mu_1).$$

Revenons maintenant à notre équation (7) $\frac{\partial I}{\partial x} = 0$, du second degré en $x - \xi$. Le terme indépendant de $x - \xi$ est positif, le terme en $(x - \xi)^2$ négatif. L'équation a, par suite, ses racines réelles et de signes contraires, comme on l'avait annoncé.

De plus, avant que m atteigne la valeur μ_1, à la plus petite racine x correspond un minimum et à la plus grande un maximum. Le minimum disparaît au moment de sa rencontre avec le maximum.

La théorie qui précède fait connaître le mécanisme auquel obéit la disparition des deux minima comprenant le maximum central lorsque la distance des fentes progresse et atteint une valeur convenable. Mais la relation obtenue entre ε et la distance l qui correspond à leur évanouissement ne peut être considérée comme valable que si α est très petit, parce que les coefficients des puissances de α négligées, dans le développement (2) de I, sont fonction de puissances entières de x qui augmentent rapidement avec l'exposant, lorsque x prend la valeur $\xi = 5,577$. En conséquence, l'approximation peut devenir assez vite illusoire si cette restriction n'est pas observée. Vu la complication des calculs algébriques, une discussion numérique très laborieuse, dirigée comme nous allons l'indiquer, s'impose pour étudier la question dans le cas général.

On peut écrire l'expression (1) de la façon suivante :

$$4I = \int_{-1}^{+1} \sqrt{1-u^2}\, \frac{\left\{\begin{array}{l} 2 - \cos 2m(\alpha+1)(u-\tau) - \cos 2m(\alpha-1)(u-\tau) \\ \quad + 2\cos 2m(u-\tau) - 2\cos 2m\alpha(u-\tau) \end{array}\right\}}{m^2\alpha^2(u-\tau)^2}\, du.$$

On en déduit, en développant les lignes trigonométriques,

$$0 = \frac{\partial I}{\partial \tau} = \sum_{p=0}^{p=\infty} (-1)^p \frac{2 - (\alpha+1)^{2p+4} - (\alpha-1)^{2p+4} - 2\alpha^{2p+4}}{(2p+3)(2p+4)\alpha^2}\, m^{2p} \sum_{q=1}^{q=p+1} \frac{(2\tau)^{2q-2}}{\Gamma(2q)\Gamma(p+q+2)\Gamma(p-q+3)},$$

$$0 = \frac{\partial^2 I}{\partial \tau^2} = \sum_{p=0}^{p=\infty} (-1)^p \frac{2 - (\alpha+1)^{2p+4} - (\alpha-1)^{2p+4} - 2\alpha^{2p+4}}{(2p+3)(2p+4)\alpha^2}\, m^{2p} \sum_{q=1}^{q-p+1} \frac{(2\tau)^{2q-2}}{\Gamma(2q-1)\Gamma(p-q+2)\Gamma(p-q+3)}.$$

Le problème à résoudre est de trouver la plus petite valeur positive de m et la plus petite valeur de τ vérifiant simultanément ces équations. Ce système de valeurs se réduit d'ailleurs, comme l'a établi la théorie déve-

loppée ci-dessus, à

$$m = \mu_1 = 1,916 - 1,15\alpha^2,$$

$$2\tau = \frac{\xi}{1,169} = 2,911,$$

lorsque α est très petit.

Prenant ces valeurs comme point de départ, pour α petit $\left(\text{par exemple pour } \alpha = \frac{1}{10}\right)$, et substituant des valeurs voisines dans les équations, on trouvera les inconnues en cherchant, par interpolation, les nombres satisfaisant aux équations.

Prenant ensuite α un peu supérieur et adoptant comme valeurs approchées de μ_1 et de 2τ la solution obtenue ci-dessus, on opérera de même pour déterminer les nouveaux nombres satisfaisant aux équations, et ainsi de suite.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Seconde Note sur la vitalité des feuilles d'*Aucuba *conservées dans le vide.* Note de MM. **P.-A. Dangeard** et **Pierre Dangeard.**

Nous donnons dans cette Note la suite de nos observations sur la vitalité des feuilles d'*Aucuba* conservées dans le vide.

Quatre tubes nous avaient été confiés par M. Maquenne, notre confrère, lequel, en collaboration avec M. Demoussy, avait découvert la curieuse propriété que possèdent ces feuilles de conserver, dans un vide relatif, leur couleur verte et leur activité respiratoire.

Le premier tube, ouvert dans le courant du sixième mois, nous avait montré une feuille ayant conservé vivantes toutes ses cellules : aucune différence importante n'avait pu être décelée entre la structure de cette feuille et celle des feuilles ordinaires restées sur l'arbuste ([1]).

Le second tube a été examiné à la fin du mois de mai dernier : la feuille était donc en expérience depuis un an : alors que les feuilles contemporaines de celle-ci sont arrivées à la fin de leur existence, se détachent du rameau et se dessèchent rapidement, il en est tout autrement de la feuille conservée dans le vide.

([1]) P.-A. Dangeard et Pierre Dangeard, *Sur la vitalité des feuilles d'*Aucuba *conservées dans le vide* (*Comptes rendus*, t. 176, 1923, p. 49).

Il nous a été facile de constater que cette feuille, restée d'une belle couleur verte, ne présente pas de différence appréciable avec celle qui a été étudiée au bout du sixième mois : la vitalité des cellules n'a pas diminué : on peut y suivre facilement les mouvements étendus des sphérosomes et des petits globules d'huile dans la circulation cytoplasmique, surtout à l'intérieur des longues cellules épidermiques qui recouvrent les nervures : toutes les cellules sont restées très sensibles aux colorants vitaux, tels que le rouge neutre et le bleu de crésyl : les chloroplastes sont en excellent état, plus ou moins homogènes et très fortement colorés par la chlorophylle.

En résumé, la feuille d'*Aucuba* n'a aucunement souffert d'être isolée de son rameau : elle mène depuis un an une vie indépendante sans qu'aucune de ses fonctions soit entravée ou ralentie : cette vie indépendante a été avantageuse pour elle, au point de vue de sa longévité et de sa vitalité, puisque les feuilles du même âge restées sur l'arbre commencent depuis plusieurs semaines à se dessécher et à tomber sur le sol : les deux tubes qui restent en expérience permettront de se rendre compte des limites extrêmes de cette longévité ainsi prolongée dans des conditions artificielles.

Notons que le vide, s'il favorise cette longue durée de la feuille, n'est pas indispensable : il suffit, d'après nos constatations s'étendant sur une période de 7 mois, d'une atmosphère confinée, pourvu que la feuille soit mise à l'abri de la dessiccation, au moyen de quelques gouttes d'eau déposées au fond des tubes en observation.

Pour que la vie puisse être ainsi prolongée, il n'est pas nécessaire que la feuille soit entière ; nous en avons eu la preuve tout à fait fortuitement : c'est ainsi, que dans un de ces derniers tubes préparés en novembre dernier, la feuille avait été envahie progressivement à partir du pétiole par un champignon ; on suivait facilement la progression du parasite au noircissement intense de la partie attaquée. A un moment donné, pour une cause ignorée, l'action du parasite, qui jusque-là avait été rapide, a cessé complètement ; la portion supérieure de la feuille, restée indemne sur une longueur de quelques centimètres, continue depuis environ 4 mois de vivre normalement.

On est conduit ainsi à penser que ce qui est vrai pour un groupe de cellules, le serait également pour une seule cellule de la feuille, si elle était isolée avec les précautions convenables : il serait intéressant de chercher les moyens d'en faire la souche d'une plante nouvelle, au même titre que les spores, les œufs ou les propagules.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur le déterminisme de la formation des conidies chez le* Sterigmatocystis nigra. Note de M. **Marin Molliard.**

L'objet de cette Note est de préciser la manière dont la formation des spores est liée chez une Mucédinée à la composition chimique du milieu nutritif. J'ai montré antérieurement que, si l'on abaisse dans de fortes proportions la quantité de potassium mise à la disposition du *Sterigmatocystis nigra*, la culture reste indéfiniment stérile. Le milieu normal qui m'a servi de témoin dans ces expériences diffère un peu de celui de Raulin; il a la composition suivante :

Eau	150^{cm^3}
Saccharose	7^g
AzO^3AzH^4	0,534
PO^4KH^2	0,142
$SO^4Mg + 7H^2O$	0,061
$SO^4Fe + 7H^2O$	0,007
$SO^4Zn + 7H^2O$	0,007

Il a en particulier l'avantage sur celui de Raulin, pour les études que nous avons en vue, que l'azote, le phosphore, le potassium et le magnésium ne sont fournis chacun que sous la forme d'une seule combinaison.

Si donc nous réduisons la teneur en phosphate monopotassique au $\frac{1}{100}$ de la valeur précédente, en ajoutant une quantité convenable de phosphate disodique ($PO^4Na^2H + 12H^2O$) pour rétablir la même teneur en phosphore, nous obtenons un mycélium ne donnant jamais naissance à des conidies; le liquide de culture prend en même temps une couleur jaune d'or très caractéristique, due à la diffusion d'un pigment.

Si la réduction porte au contraire sur le phosphore, la quantité normale de potassium étant maintenue par l'addition de chlorure de potassium, on observe que le mycélium se couvre rapidement de conidiophores noirs; l'absence de potassium paraît donc empêcher la formation des conidies, alors que celle-ci est provoquée par une inanition en phosphore.

Mais il se pourrait que les modifications apportées à la constitution chimique des milieux interviennent d'une autre manière que par l'inanition en potassium; l'addition de phosphate disodique amène d'une part la présence d'un nouvel élément et d'autre part son utilisation pourrait réaliser des conditions de réaction du milieu différentes de celles du milieu normal; j'ai

tenu à préciser ce point et j'ai effectué une série d'expériences destinées à éliminer ces actions secondaires possibles.

Le liquide nutritif de cultures faites en présence d'une dose de potassium réduite au $\frac{1}{100}$ a été, au bout de 10 jours, séparé du mycélium; celui-ci a été mis en contact à deux reprises pendant 15 minutes avec de l'eau pure stérilisée; enfin, j'ai substitué au dernier liquide de lavage soit de l'eau distillée, soit l'une des différentes solutions suivantes :

I...............	AzO^3K	IV.............	AzO^3Na
II..............	KCl	V..............	NaCl
III.............	CO^3K^2	VI.............	CO^3Na^2

Les concentrations d'azotate de potassium étaient telles qu'il était mis à la disposition du mycélium, pour un volume de 150^{cm^3} de liquide, 5, 10, 25, 50 ou 100^{mg} du sel en question; en ce qui concerne le chlorure de potassium, l'azotate et le chlorure de sodium, les concentrations étaient respectivement équimoléculaires des précédentes; quant aux solutions des carbonates neutres de potassium et de sodium, elles étaient telles que leur alcalinité correspondait à 0,5 — 1 — 2,5 — 5 et 10^{cm^3} d'une solution normale.

Au bout de 10 jours on n'obtenait aucune formation de conidies en présence de l'eau distillée et de l'une quelconque des solutions à base de sels de sodium; il est à remarquer qu'en particulier le carbonate neutre de sodium n'avait à cet égard aucune action, alors que ce sel, comme toutes les substances alcalines, détermine une accélération marquée dans l'apparition des conidies quand on le fait agir sur un mycélium développé dans les conditions normales.

Tous les sels de potassium au contraire provoquent l'apparition de conidiophores, et d'autant plus rapidement et avec une intensité d'autant plus grande que la concentration en est plus considérable. C'est donc bien l'absence de potassium qui intervient pour empêcher la production des conidies du *Sterigmatocystis nigra*.

Je me suis demandé incidemment si le métal en question n'agissait que par ses propriétés radioactives, et j'ai effectué une nouvelle série d'expériences de substitution identiques aux précédentes, mais en employant des solutions d'azotate de lithium, de rubidium, de césium, de thorium et d'uranium; en fait, j'ai obtenu des résultats positifs avec le césium et surtout avec le rubidium; mais l'action de ces deux métaux ne paraît se produire que dans la mesure où ils sont associés à du potassium dans les sels employés.

Ainsi une inanition en potassium ne permet pas la formation des coni-

dies chez le *Sterigmatocystis nigra*, alors que celle-ci est réalisée par l'inanition en un autre élément, le phosphore par exemple. Il y a lieu de se demander ce qui se passe lorsqu'on réduit à la fois les deux éléments potassium et phosphore; si nous n'offrons à la Mucédinée qu'une dose en phosphate monopotassique égale au $\frac{1}{100}$ de la dose normale, on constate encore une formation des conidies, bien que sensiblement plus faible qu'en présence d'une dose normale de potassium et d'une dose de phosphore égale au $\frac{1}{100}$ de la dose normale; tout se passe donc comme s'il y avait un excédent de potassium par rapport au phosphore, et cela est dû, vraisemblablement, à ce qu'en fait les substances employées pour réaliser le milieu de culture ne sont pas chimiquement pures, et apportent avec elles suffisamment de potassium pour rompre l'équilibre entre celui-ci et le phosphore, alors que cet équilibre se trouve au contraire approximativement réalisé par le milieu dont j'ai donné plus haut la composition.

On peut rétablir par tâtonnement cet équilibre en faisant se développer le *Sterigmatocystis nigra* sur un milieu où le potassium et le phosphore sont réduits tous deux au $\frac{1}{100}$ de leur dose normale sous forme de phosphate monopotassique et en ajoutant des doses croissantes de phosphore sous forme de phosphate disodique, soit 1, 2, 5, 10 ou 20^{mg} par culture; on constate, dans ces conditions, qu'au bout de 3 jours les trois premières cultures présentent encore des conidies, les spores sont très abondantes en présence de la plus faible dose de phosphate disodique, moins abondantes déjà avec 2^{mg} du sel et très rares dans le troisième cas; les 5^{mg} de phosphate disodique se trouvent donc réaliser sensiblement l'équilibre vis-à-vis de la quantité de potassium présent. Il n'apparaît pas, au contraire, de conidies sur les mycéliums développés en présence de 10 ou de 20^{mg} de phosphate disodique et pour ces deux dernières cultures nous observons la coloration jaune du liquide qui accompagne toujours la stérilité du mycélium provoquée par l'inanition en potassium.

La teneur variable en phosphore se traduit, d'ailleurs, par la formation de masses mycéliennes de valeurs très différentes; elles sont représentées au bout de 3 jours par 260, 326, 551, 655 et 671^{mg}.

Nous devons donc conclure que la formation des conidies est déterminée chez le *Sterigmatocystis nigra* par deux conditions qui doivent être réalisées simultanément :

1° Une *inanition en phosphore*, et je puis ajouter dès maintenant en *l'un quelconque des éléments nutritifs autre que le potassium;*

2° Un *excès de potassium* vis-à-vis de l'élément qui vient à faire défaut.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les métylhepténols tertiaires* (I). *Leur dédoublement cétonique*. Note (¹) de MM. **V. Grignard** et **R. Escourrou.**

En dehors même des recherches entreprises pour fixer sa constitution, la méthylhepténone naturelle a donné lieu à d'assez nombreux travaux. Il nous a paru cependant qu'il y aurait encore quelque intérêt à faire une étude d'ensemble de divers groupes de dérivés présentant cet enchaînement fondamental que l'on rencontre chez la plupart des composés terpéniques aliphatiques. Cette étude vient, d'autre part, continuer une série de recherches entreprises depuis longtemps dans le même laboratoire sur les cétones et les aldéhydes incomplets.

Nous avons pris comme point de départ les méthylhepténols tertiaires que l'on obtient par action des organomagnésiens sur la méthylhepténone naturelle.

Le plus simple de ces alcools, le diméthylhepténol (méthylméthylhepténol), a été obtenu pour la première fois, par Barbier (²), en faisant réagir l'iodure de méthyle sur la méthylhepténone, en présence de magnésium et il doit être considéré comme faisant époque dans l'histoire des synthèses organométalliques, car il représente la première utilisation pratique du magnésium en Chimie organique.

Enklaar (³) prépara plus tard l'éthylméthylhepténol, qui lui servit pour établir la constitution du linalol.

Plus récemment, alors que notre étude était déjà commencée, Helferich et Gehrke (⁴) ont préparé les propyl-, phényl- et benzylméthylhepténol, mais en vue seulement de les transformer, par oxydation, en γ-hydroxyaldéhydes.

Nous avons nous-mêmes préparé tous les alcools précédents et en plus les isopropyl-, butyl- et isoamylméthylhepténol.

Nous avons employé, dans ce but, des méthylhepténones de différentes provenances (⁵) : produit d'hydrolyse du citral par CO^3K^2 à 10 pour 100;

(¹) Séance du 18 juin 1923.

(²) *Comptes rendus*, t. 128, 1899, p. 110. Cet alcool a été reproduit depuis par Sand et Singer, puis par Harries et Weil, qui paraissaient ignorer la synthèse de Barbier.

(³) *Rec. Tr. ch. P.-B.*, 1908, p. 415.

(⁴) *D. ch. Ges.*, 1921, p. 2640.

(⁵) Les matières premières utilisées pour ce travail nous ont été gracieusement offertes par les Établissements Bernard Escoffier fils, de Grasse et Lyon, que nous sommes heureux de pouvoir remercier ici.

composé naturel séparé directement de l'essence de Lemon-grass par distillation fractionnée, sous pression réduite; et surtout résidus de la fabrication de la pseudoionone. Ces différents produits, à la vérité, ne sont pas absolument identiques, ce sont des mélanges en proportions variables des deux formes (α) et (β) :

$$(\alpha) \qquad CH^2 = \underset{\displaystyle |}{\overset{CH^3}{C}} - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CO - CH^3$$

et

$$(\beta) \qquad CH^3 - \overset{CH^3}{\overset{|}{C}} = CH - CH^2 - CH^2 - CO - CH^3$$

mais dans lesquels prédomine toujours fortement la forme (β). Nous reviendrons d'ailleurs dans une prochaine Note sur l'étude de ce mélange.

Les réactions ont été conduites selon la technique classique [1] et nous ont fourni les alcools prévus avec des rendements généralement très satisfaisants. Ce sont des liquides incolores, d'odeur agréable mais peu accentuée.

Au-dessus des alcools on trouve fréquemment, en petite quantité, un liquide jaunâtre, bouillant à 163°-164°, sous 12^{mm}, et possédant la formule $C^{16}H^{26}O$. C'est vraisemblablement le produit de condensation de deux molécules de méthylhepténone avec élimination de H^2O, et comme il donne une combinaison bisulfitique cristallisée, sa constitution doit être la suivante en ne tenant compte que de la forme (β) :

$$(CH^3)^2C = CH - CH^2 - CH^2 - \overset{CH^3}{\overset{|}{C}} = \overset{CH^2CH = C(CH^3)^2}{\overset{|}{C}} - CO - CH^3.$$

Dans la série grasse, des alcools précédents ne montrent, pour les premiers termes, qu'une faible tendance à la déshydratation, mais celle-ci va en augmentant avec le poids moléculaire. Le phénylméthylhepténol se déshydrate facilement par distillation, même dans le vide, en présence d'une trace d'acide; le benzylméthylhepténol est beaucoup plus résistant.

D'une manière générale, ces alcools ne se déshydratent convenablement, pour donner des diènes, que sous l'influence de déshydratants assez énergiques dont le meilleur est l'acide métaphosphorique, employé en gros

---

(1) On trouvera les détails de ce travail dans un Mémoire d'ensemble qui sera publié ailleurs (voir Thèse Escourrou, Lyon, 1922).

excès, pour éviter, au cours de l'opération, la prédominance de l'acide pyrophosphorique qui catalyse la cyclisation.

Au contraire, si on les chauffe vers 150°, avec de l'acide oxalique anhydre, il y a simultanément déshydratation et cyclisation et l'on obtient des cyclogéraniolènes. Seul le phénylméthylhepténol fait exception.

Ces différents hydrocarbures, dont le premier terme seulement, dans chaque série, était connu (1), feront l'objet d'une autre Note.

L'éthérification par l'anhydride acétique est rendu difficile pour les termes élevés soit par leur déshydratation, soit par le phénomène du *dédoublement cétonique*.

On sait depuis longtemps que certains alcools secondaires ou tertiaires, dans lesquels la fonction alcoolique est voisine d'un autre groupement suffisamment négatif, sont susceptibles, sous de faibles influences, de se dédoubler, par élimination de l'hydrogène fonctionnel avec le radical négatif, et formation simultanée d'un aldéhyde ou d'une cétone.

Par exemple, l'acide ricinoléique donne, par distillation, l'œnanthol et l'acide undécilénique.

Les acides alcools tertiaires fournissent des exemples nombreux. Ainsi l'acide diatérébique (ou son olide, l'acide térébique) (2) se coupe par chauffage, à 160°, avec de l'eau de baryte, en donnant acétone et acide succinique.

Quand on fait réagir CH^3MgI sur le diméthylacétylacétate d'éthyle (3), on n'obtient pas l'éther alcool tertiaire correspondant, mais ses produits de dédoublement.

Les acides paraconiques de Barbier et Locquin (4), les alcools α-trichlorés (5) présentent des phénomènes analogues, etc.

Dans d'autres cas, le radical qui s'élimine est simplement un noyau hydrocarboné négatif. Ainsi Ch. Courtot (6) a observé la coupure du diméthylbenzofulvanol en acétone et indène.

Mais, en outre, Mme Ramart-Lucas (7) a montré que les alcools tertiaires du type ci-dessous, dans lesquels R_1, R_2, R_3 sont les radicaux les plus simples, CH^3, C^2H^5 se dédoublent par distillation, à la pression ordinaire, en

$$(R_1)(R_2)(R_3)C - C(OH)(Ar_1)(Ar_2) \rightarrow (R_1)(R_2)(R_3)CH + Ar_1\,CO\,Ar_2.$$

---

(1) Harries et Weil, *D. ch Ges.*, 1904, p. 845.

(2) Prost, *Lieb. Ann.*, t. 226, 1884, p. 363.

(3) Grignard, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. 27, 1902, p. 548. — Leroide (*Thèse de Paris*, 1921) a signalé des cas analogues.

(4) *Bull. Soc. chim.*, 1911, p. 717.

(5) Voir *Thèse*, P. Hébert, Nancy, 1919.

(6) *Thèse de Nancy*, 1915, p. 56.

(7) *Ann. de Ch. et de Phys.*, t. 30, 1913, p. 373.

Ceci montre que l'instabilité du radical qui se détache peut être conditionnée simplement par son degré de substitution.

Le cas qui nous occupe se distingue assez nettement des précédents et même du dernier. La coupure de nos méthylhepténols tertiaires se réalise, en effet, d'après le mécanisme suivant :

$$(CH^3)^2C{=}CH-CH^2-CH^2-\overset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{C}}OH-R \;=\; (CH^3)^2C{=}CH-CH^2-CH^2-\overset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{C}}O+RH$$

Il y a constamment régénération de la méthylhepténone et élimination du radical introduit par le magnésien, si simple soit-il.

La facilité de ce dédoublement est cependant en relation directe avec la grosseur du radical R et surtout avec son degré de substitution. Très peu sensible avec les deux premiers termes ($R = CH^3$ et C^2H^5), ce phénomène devient nettement manifeste à partir du propylméthylhepténol, quand on distille à la pression ordinaire, et il augmente avec la grosseur du radical primaire.

Quand le radical est secondaire, le dédoublement devient considérable; ainsi l'isopropylméthylhepténol est décomposé pour les trois quarts environ, même dans un bon vide (12^{mm}). On peut penser d'après cela que le ψ-butylméthylhepténol ne serait pas isolable par distillation.

Le phénylméthylhepténol, au contraire, qui se déshydrate si facilement, ne subit nullement le dédoublement cétonique. Mais le benzylméthylhepténol se rapproche déjà des alcools aliphatiques car, par distillation à la pression ordinaire, il donne de la méthylhepténone et du toluène que nous avons pu caractériser par son point d'ébullition et son dérivé dinitré.

Il n'est pas douteux que la cause de ce dédoublement réside dans la double liaison, bien qu'elle soit déjà passablement éloignée (en γ) de la fonction alcool. En effet, si l'on hydrogène ces alcools, ils ne subissent plus d'une façon notable la coupure cétonique.

Nous avons reconnu, enfin, que ces dédoublements peuvent aussi être catalysés : par une trace d'acide sulfurique ou d'alcali, par exemple, et encore par le platine colloïdal lorsqu'on hydrogène ces alcools.

M. Ch. Lallemand fait hommage à l'Académie du *Rapport sur les travaux du Service du Nivellement général de la France de* 1912 *à* 1921 *inclus* qu'il a présenté à la Conférence de Rome en mai 1922.

M. F.-E. Fournier fait hommage à l'Académie d'une brochure qu'il vient de publier sous le titre : *Carènes de formes nuisibles ou favorables à leurs grandes vitesses, et résistances de l'eau à leur translation.*

NOMINATIONS.

MM. Émile Picard, Lecornu et Kœnigs représenteront l'Académie à l'inauguration de la statue de *Marc Séguin*, à Annonay, le 10 juillet prochain.

CORRESPONDANCE.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Calcul des pôles simples d'une fonction méromorphe.* Note de M. F.-H. van den Dungen, présentée par M. E. Borel.

1. Soit $f(\lambda)$ une fonction méromorphe de λ n'admettant que des pôles *simples* en nombre fini ou infini, que nous désignerons, par ordre de module croissant, par $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \ldots, \lambda_n, \ldots$.

On sait que le plus petit pôle se calcule comme suit : soit le développement taylorien de $f(\lambda)$

$$f(\lambda) = a_0 + a_1\lambda + \ldots + a_n\lambda^n + \ldots, \tag{1}$$

on a, puisque a_n est de la forme $\lambda_1^{-n}(A_1 + \varepsilon) + \lambda_1^{-n}A_2 + \ldots$,

$$\lim \frac{a_{n-1}}{a_n} = \lambda_1 \qquad \text{et} \qquad \lim \lambda_1^n a_n = A_1.$$

On sait aussi que l'on peut trouver le pôle suivant λ_2 en recherchant la limite du rapport de b_{n-1} à b_n, b_i étant défini par

$$b_i = a_i - \lambda_1^{-i}A_1;$$

les pôles se déterminent ainsi de proche en proche.

2. Lorsqu'on veut appliquer la méthode précédente au calcul effectif des pôles, on se heurte à une impossibilité : en effet, le premier pôle λ_1 ne peut être, en général, connu qu'à une certaine approximation et l'erreur faite

sur b_i va en croissant avec l'indice i; on ne peut ainsi trouver de limite pour le rapport de b_{n-1} à b_n.

3. La méthode de calcul *successif* des pôles exige donc la recherche de la valeur exacte des pôles; il y a lieu, au point de vue pratique, de lui substituer une méthode de calcul *simultané*. Formons la suite $a_0^{(1)}, a_1^{(1)}, \ldots, a_n^{(1)}, \ldots$ au moyen de la relation

$$a_n^{(1)} = a_n^2 - a_{n-1}a_{n+1};$$

on a la relation remarquable

$$\lim \frac{a_{n-1}^{(1)}}{a_n^{(1)}} = \lambda_1\lambda_2.$$

Formons de même la suite $a_0^{(i)}, a_1^{(i)}, \ldots, a_n^{(i)}, \ldots$ au moyen de la relation de récurrence

$$(2) \qquad a_n^{(i)} = (a_n^{(i-1)})^2 - a_{n-1}^{(i-1)}a_{n+1}^{(i-1)},$$

il vient, cette fois,

$$(3) \qquad \lim \frac{a_{n-1}^{(i)}}{a_n^{(i)}} = (\lambda_1)^i(\lambda_2)^{i-1}\ldots(\lambda_{i-1})^2\lambda_i\lambda_{i+1}.$$

Ces formules permettent de calculer n'importe quel pôle avec l'approximation désirée.

4. On déduit des formules précédentes d'autres formules en explicitant le calcul des termes $a_n^{(i)}$; on trouve, par exemple,

$$\lim \frac{a_n^3 - 3a_{n-1}a_na_{n+1} + a_{n-2}a_{n+1}^2 + a_{n-1}^2a_{n+2}}{a_{n+1}^3 - 3a_na_{n+1}a_{n+2} + a_{n-1}a_{n+2}^2 + a_n^2a_{n+3}} = \lambda_1\lambda_2\lambda_3,$$

expression dont la généralisation est aisée.

5. L'application des formules que nous venons d'exposer est particulièrement utile dans la recherche des nombres caractéristiques des équations homogènes de Fredholm, puisque le procédé des approximations successives de M. Picard permet de trouver, numériquement ou graphiquement, les termes a_i du développement taylorien correspondant (1); il suffit alors d'opérer sur ces termes les opérations (2) pour calculer les nombres caractéristiques au moyen de (3). On conçoit dès lors le haut intérêt technique de ce mode de calcul qui permet de trouver les vitesses critiques d'un rotor, les pulsations vibratoires d'un arbre, les longueurs d'ondes propres d'une antenne, etc.

GÉOMÉTRIE. — *Sur la congruence des normales à une quadrique.* Note de M. **Gino Fano**, présentée par M. d'Ocagne.

La Note de M. d'Ocagne sur les normales des quadriques à centre le long d'une ligne de courbure ([1]) m'a suggéré quelques remarques complémentaires, visant à mettre en évidence la connexion entre les résultats qui y sont énoncés et les propriétés de la congruence des normales à une quadrique.

La congruence des normales à une quadrique à centre est du sixième ordre et de la deuxième classe ([2]); comme elle est contenue dans un complexe du second ordre (complexe « tétraédral »), les six normales de la surface, passant par un point arbitraire de l'espace, sont génératrices d'un même cône du second degré. La congruence réciproque (2,6) la plus générale a été considérée la première fois par Kummer, et elle est maintenant appelée, d'après Sturm, congruence (2,6) « de seconde espèce ».

La congruence (6,2) des normales à une quadrique à centre a *douze plans singuliers*, dont quatre, les trois plans principaux et le plan à l'infini, contiennent des enveloppes de quatrième classe de droites de la congruence (les courbes enveloppées étant les lieux des centres de courbure des intersections de ces plans avec la quadrique). Les autres huit plans singuliers (qui ne peuvent être réels) sont déterminés par les génératrices isotropes de la quadrique et les tangentes au cercle imaginaire à l'infini (cercle absolu) aux points à l'infini de ces mêmes génératrices; et les droites de la congruence qui y sont contenues forment des enveloppes du second degré, appartenant respectivement aux deux séries ∞^1 de paraboloïdes hyperboliques, formées par les normales aux points des génératrices des deux systèmes ([3]).

Les lignes de courbure de la quadrique donnée Q sont du quatrième ordre et découpées par les quadriques homofocales à Q. Si nous représentons la congruence des normales sur la quadrique Q elle même, en faisant correspondre à chaque point de Q la normale en ce point, les génératrices

---

([1]) *Comptes rendus*, t. **176**, 1923, p. 1032.

([2]) Voir par exemple Sturm, *Die Grundgebilde ersten und zweiten Grades der Liniengeometrie in synthetischer Behandlung*, t. 1, 1892, p. 374.

([3]) Les douze plans singuliers de la congruence sont tous des plans doubles de la surface focale (c'est-à-dire ils sont tangents à cette surface le long de coniques). Cette surface, d'ordre 72 et de la quatrième classe, est la surface des centres de courbure de la quadrique donnée.

de Q auront comme surfaces réglées correspondantes les deux séries susdéfinies de paraboloïdes; et, comme les lignes de courbure de Q appartiennent totalement au système linéaire qui est le double des sections planes, c'est-à-dire de la somme des deux systèmes de génératrices, il s'ensuit que les normales à Q le long des lignes de courbure formeront des surfaces développables du huitième ordre. Chacune de ces surfaces (que je désignerai par R^8) a, dans chaque plan principal, quatre génératrices (les normales à Q aux points où la ligne de courbure correspondante rencontre la conique, section de Q par ce plan); elle est conséquemment encore coupée par ce même plan suivant une ligne de quatrième ordre, et, plus particulièrement, suivant une *conique double*, car les lignes de courbure de Q et les surfaces R^8 sont symétriques par rapport aux plans principaux. C'est le premier résultat de M. d'Ocagne. (Les R^8 sont d'ailleurs des surfaces développables de la quatrième classe, circonscrites à autant de faisceaux tangentiels de quadriques, dont chacun contient la quadrique homofocale à Q qui y découpe la ligne de courbure considérée.)

L'autre théorème donné dans la Note de M. d'Ocagne, savoir que, dans chaque plan principal, les coniques découpées par les surfaces R^8 appartiennent à un faisceau tangentiel, apparaît maintenant comme une conséquence presque immédiate de la propriété que les huit génératrices isotropes de la quadrique Q sont enveloppées par les lignes de courbure de cette même surface [1]. Il s'ensuit, en effet, que les huit plans singuliers contenant les normales le long des génératrices isotropes sont enveloppées par les surfaces R^8; conséquemment, les coniques découpées par les R^8 sur un plan principal (et aussi sur le plan à l'infini) seront tangentes aux quatre droites découpées par ces huit plans singuliers, deux à deux. Comme ces huit plans sont tangents à la fois à Q et au cercle imaginaire à l'infini, l'une des coniques du faisceau tangentiel nommé est justement l'une des coniques focales de Q [c'est la conique

$$(a^2 - c^2)u^2 + (b^2 - c^2)v^2 - 1 = 0$$

de M. d'Ocagne]; elle correspond à la ligne de courbure (imaginaire) découpée sur Q par la surface homofocale infiniment voisine.

Les points à l'infini des génératrices isotropes de la quadrique

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1$$

---

(1) Voir par exemple D'OCAGNE, *Sur les lignes de courbure des quadriques* (*Comptes rendus*, t. 172, 1921, p. 1640).

ayant les coordonnées homogènes

$$a\sqrt{b^2-c^2}, \quad \pm b\sqrt{c^2-a^2}, \quad \pm c\sqrt{a^2-b^2},$$

les huit plans que je viens de considérer, et qui passent par les tangentes au cercle absolu en ces points, seront représentés par les équations

$$a\sqrt{b^2-c^2}.x \pm b\sqrt{c^2-a^2}.y \pm c\sqrt{a^2-b^2}.z \pm \sqrt{(a^2-b^2)(a^2-c^2)(b^2-c^2)} = 0;$$

et leurs intersections avec les axes coordonnés, c'est-à-dire avec les axes de Q, sont bien les points $x^2 = \frac{(a^2-b^2)(a^2-c^2)}{a^2}$ etc., déterminés par M. d'Ocagne.

Si, au lieu d'une quadrique à centre, il s'agit d'un paraboloïde, il n'y a pas de différences essentielles. La congruence des normales est du cinquième ordre (si l'on fait abstraction du système des diamètres); et les coniques découpées par les R^8 sur les plans principaux sont des paraboles, ayant le même point à l'infini du paraboloïde donné, et tangentes aux deux droites découpées par les plans singuliers du second ordre, qui sont maintenant au nombre de quatre. Pour le paraboloïde $\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 2z$, ces plans sont représentés par les équations

$$\pm a\sqrt{-1}.x \pm by + \sqrt{a^2-b^2}\left(z - \frac{1}{2}\left[a^2+b^2\right]\right) = 0.$$

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur la théorie analytique de l'irréversibilité. Les transformations élémentaires isocinétiques.* Note (1) de M. L. **Décombe**, présentée par M. Daniel Berthelot.

1. La Thermodynamique de la réversibilité constitue un ensemble dont la perfection analytique ne laisse rien à désirer.

Pour essayer de soumettre à leur tour les phénomènes irréversibles à la méthode analytique, nous décomposerons le travail extérieur élémentaire $\delta\tau$ effectué dans une transformation réelle quelconque en trois éléments distincts :

1° Le travail réversible $\delta\tau_e$ qui est celui des forces extérieures Q capables d'assurer à chaque instant l'équilibre du système. Il est constamment neutralisé par la portion réversible du travail intérieur.

(1) Séance du 11 juin 1923.

2° Le travail $\delta'\mathfrak{T}_n$ des forces φ *qu'il faut ajouter aux précédentes* pour réaliser la même transformation élémentaire *isocinétiquement*, c'est-à-dire avec des vitesses contrôlables constantes. Ce travail est neutralisé à chaque instant et pour chacun des paramètres contrôlables q par la portion irréversible correspondante du travail intérieur.

Or ce dernier possède toujours le caractère d'un travail résistant, c'est-à-dire qu'il s'oppose individuellement à la variation de chaque paramètre contrôlable q. Il résulte de là que *chacune des forces φ possède le même signe que la vitesse correspondante* $\frac{dq}{dt}$.

3° Le travail $\delta''\mathfrak{T}_n$ des forces ψ capables de produire la variation $d\mathrm{W}$ de l'énergie cinétique contrôlable, telles, par conséquent, que l'on ait : $\delta''\mathfrak{T}_n = d\mathrm{W}$. La relation fondamentale $d\mathrm{W} = \mathrm{J}\,\delta \mathrm{Q}_n + \delta\mathfrak{T}_n$ (1) donne alors immédiatement $-\mathrm{J}\,\delta\mathrm{Q}_n = \delta'\mathfrak{T}_n$, ce qui fournit l'énoncé suivant :

La chaleur non compensée ($-\delta\mathrm{Q}_n$) *dégagée dans toute modification élémentaire réelle est équivalente au travail $\delta'\mathfrak{T}_n$ des forces φ qu'il faut adjoindre aux forces* Q (*susceptibles d'assurer l'équilibre*) *pour réaliser isocinétiquement la modification élémentaire considérée.*

2. Ceci posé si, à un instant quelconque de l'évolution thermodynamique du système, on vient à supprimer la portion accélératrice ψ des forces extérieures, la modification *élémentaire* consécutive à cette suppression s'effectue isocinétiquement. Pendant cette transformation *élementaire*, les forces extérieures restantes (Q, φ) sont respectivement équilibrées par les forces intérieures réversibles et irréversibles, et c'est pourquoi les vitesses contrôlables restent constantes. Mais si, en même temps qu'on supprime les forces ψ, on annule simultanément toutes les vitesses contrôlables, la portion irréversible des forces intérieures s'évanouit et le système se trouve effectivement sollicité par les seules forces φ. Le repos ne peut donc subsister et la variation spontanée de chaque paramètre contrôlable q s'effectue dans le sens de la force correspondante φ, c'est-à-dire dans le sens même de la vitesse $\frac{dq}{dt}$.

Si, pendant ce déplacement spontané, on maintient constantes l'entropie et les forces extérieures (Q, φ), le système tend généralement de lui-même vers une position d'équilibre stable pour laquelle les paramètres contrôlables se trouvent décalés, relativement à leurs valeurs initiales *dans le sens même du mouvement*.

---

(1) *Comptes rendus*, t. 172, 1921, p. 1479.

Dans le cas des fluides où il n'existe qu'un seul paramètre q (et plus généralement toutes les fois que le décalage *dans le temps* est le même pour tous les paramètres contrôlables), on obtient l'énoncé suivant :

Les forces extérieures (Q, φ) *capables de produire isocinétiquement une transformation élémentaire donnée se confondent à chaque instant* t *avec le système de forces qui permettraient de réaliser l'équilibre à un instant ultérieur bien déterminé* $t + \tau$, *l'entropie conservant la valeur qu'elle possède à l'instant* t.

Cet énoncé ramène le cas de l'irréversibilité à celui de la réversibilité.

3. Un cas particulièrement intéressant est celui des transformations *quasi réversibles*. Nous appellerons ainsi celles dans lesquelles les variations pendant le temps τ des paramètres contrôlables et de leurs dérivées par rapport au temps sont respectivement très petites relativement à ces paramètres et à leurs dérivées.

Conservons notre notation antérieure [1] et supposons d'abord remplies les conditions de réversibilité, c'est-à-dire d'équilibre. La demi-force vive contrôlable W étant constamment nulle, les équations de Lagrange relatives aux paramètres contrôlables q se réduisent à

$$-\frac{\partial \varpi}{\partial q} = Q - \frac{\partial U}{\partial q}$$

puisque ϖ n'est pas fonction des q'. Si l'on remplace $-\frac{\partial \varpi}{\partial q}$ par sa valeur $\frac{\partial F}{\partial q}$ tirée du premier groupe des relations (7) et si l'on se rappelle que, par définition, $U + F = \mho$, on obtient les relations

$$Q_1 - \frac{\partial \mho}{\partial q_1} = 0, \qquad Q_2 - \frac{\partial \mho}{\partial q_2} = 0, \qquad \ldots,$$

auxquelles doivent satisfaire, à un instant quelconque, les forces extérieures pour assurer l'équilibre du système. Ces relations permettent de regarder

$$-\frac{\partial \mho}{\partial q_1}, \quad -\frac{\partial \mho}{\partial q_2}, \quad \ldots$$

comme des forces intérieures équilibrant, dans le cas de la réversibilité, les forces extérieures $Q_1, Q_2, \ldots$.

L'entropie σ étant maintenue constante, les forces $Q'_1, Q'_2, \ldots$ capables

(1) *Comptes rendus*, t. 151, 1910, p. 1044.

d'assurer l'équilibre à l'instant $t+\tau$ s'obtiendront en posant

$$Q'_1 = Q_1 + \tau\left(\frac{\partial^2 \mho}{\partial q_1^2}\frac{dq_1}{dt} + \frac{\partial^2 \mho}{\partial q_1 \partial q_2}\frac{dq_2}{dt} + \ldots\right),$$

. . . .

Dans le cas où l'énoncé du paragraphe 2 est applicable, le système des forces (Q') est identique à celui des forces (Q, φ) susceptibles de produire isocinétiquement la modification réelle qu'on observe entre les instants t et $t+dt$. On en déduit

$$\varphi_1 = \tau\left(\frac{\partial^2 \mho}{\partial q_1^2}\frac{dq_1}{dt} + \frac{\partial^2 \mho}{\partial q_1 \partial q_2}\frac{dq_2}{dt} + \ldots\right),$$

d'où aisément

$$\delta' \mathfrak{T}_n = \Sigma\, \varphi\, dq = \tau\,(\delta^2 \mho)_\sigma\, dt,$$

l'indice σ signifiant que l'opérateur δ^2 laisse l'entropie constante.

Or $\delta' \mathfrak{T}_n$ et dt sont essentiellement positifs et il en est généralement de même de τ. On voit ainsi que *la quantité* $(\delta^2 \mho)_\sigma$ *reste généralement positive pendant toute la durée du mouvement*, résultat que l'on peut obtenir directement en écrivant que le système serait en équilibre *stable* sous l'action des forces extérieures (Q, φ) maintenues constantes ainsi que l'entropie σ.

Dans le cas exceptionnel où cet équilibre serait instable (réaction explosive), τ et $(\delta^2 \mho)_\sigma$ seraient simultanément négatifs.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la décharge à haute fréquence dans les gaz raréfiés.* Note de MM. **C. Gutton**, **S. K. Mitra** et **V. Ylostalö**, présentée par M. G. Ferrié.

Lorsque, pour des recherches sur les oscillations hertziennes amorties, on utilise des tubes à air raréfié, on s'aperçoit immédiatement que la pression, pour laquelle le passage de la décharge est le plus facile, est beaucoup plus élevée qu'en basse fréquence.

Pour la même pression, l'aspect du tube est tout différent. On voit, en particulier, apparaître en face des électrodes une fluorescence verte de la paroi, lorsque la pression n'est pas inférieure à $1^{mm},5$ environ. On obtient des faisceaux cathodiques arrêtés par des obstacles dont ils portent ombre sur la paroi fluorescente, lorsqu'à basse fréquence la colonne positive n'a pas encore complètement disparu dans le tube.

La lampe à trois électrodes ayant permis d'obtenir des oscillations sinu-

soïdales, d'amplitude constante et mesurable jusqu'à des fréquences très élevées, nous nous sommes proposé d'étudier comment varie la différence de potentiel entre électrodes pour laquelle le tube devient lumineux, lorsqu'on change la fréquence de cette différence de potentiel et la pression du gaz. Nos expériences ont été faites jusqu'ici entre la fréquence 50 et la fréquence 2140000 qui correspond à 140^{m} de longueur d'onde; nous essaierons de les continuer jusqu'aux fréquences des oscillations de Hertz.

Nous avons étudié des tubes à électrodes internes et des tubes dont les électrodes sont constituées par des feuilles de papier d'étain collées sur la paroi extérieure du tube. Ces tubes contenaient de l'air sec.

Nous obtenons une différence de potentiel suffisante en réunissant les extrémités d'une bobine, couplée à un oscillateur à trois petites lampes, aux électrodes du tube et en réglant à la résonance cette bobine et l'oscillateur.

Cette différence de potentiel était mesurée par un électromètre idiostatique de très faible capacité construit de la manière suivante :

L'aiguille est une mince feuille d'aluminium rectangulaire de 12^{mm} de longueur et de 5^{mm} de hauteur. Elle est suspendue par un fil de platine de $0^{mm},02$ de diamètre et de 90^{mm} de longueur.

De part et d'autre de l'aiguille et à 10^{mm} de ses extrémités sont disposées les extrémités de deux tiges de cuivre de 2^{mm} de diamètre reliées en elles.

Leur distance est un peu supérieure à la longueur de l'aiguille; celle-ci, en tournant, ne peut donc les toucher et l'on évite ainsi que, pour de grandes différences de potentiel, l'aiguille n'ait plus de position d'équilible stable. Pour une différence de potentiel 780 volts efficaces, entre l'aiguille et les extrémités des tiges qui l'attirent, on obtenait une déviation de 50^{cm} sur une règle disposée à 1^{m} d'un miroir fixé à l'aiguille. Cet électromètre a été gradué en le comparant, à la fréquence 50, avec un voltmètre Siemens.

La fréquence des oscillations est mesurée avec un ondemètre et la pression avec une jauge.

Nous avons tracé, à fréquence constante, les courbes qui représentent, en fonction de la pression, la différence de potentiel efficace entre électrodes pour laquelle le tube s'illumine.

Le réseau des courbes relatives aux diverses fréquences indique comment cette différence de potentiel varie en fonction de la pression et de la fréquence.

Chacune des courbes conserve toujours l'aspect connu de la courbe de Paschen. Lorsqu'on augmente la pression, la différence de potentiel décroît d'abord rapidement, passe par une valeur minimum puis augmente.

Pour les tubes à électrodes intérieures la différence de potentiel minimum et la pression correspondante augmentent avec la fréquence. La forme des courbes change peu et les courbes relatives aux diverses fréquences ne se coupent pas. Elles commencent à se séparer beaucoup aux fréquences supérieures à 300000 ($\lambda = 1000^{m}$).

Voici, pour un tube de 10^{mm} de diamètre intérieur, dont les électrodes sont deux fils d'aluminium de $1^{mm},2$ de diamètre normaux à l'axe du tube et distants de 18^{mm}, quelques-uns des résultats relatifs à la différence de potentiel minimum v en volts efficaces et à la pression correspondante en millimètres de mercure :

f.	50.	19×10^4.	39×10^4.	142×10^4.	214×10^4.
λ	6000^{km}	1575^{m}	760^{m}	210^{m}	140^{m}
p	0,60	0,60	0,62	0,70	0,82
v	375	380	398	445	485

Des expériences faites avec un ballon de 8^{cm} de diamètre dont les électrodes sont des plateaux de 1^{cm} de diamètre distants de $1^{cm},2$ ont fourni des courbes de mêmes formes.

Les résultats obtenus sont très différents pour les tubes dont les électrodes sont des feuilles d'étain collées sur la paroi extérieure du tube. Le minimum des courbes à fréquence constante est d'autant moins accentué et l'angle moyen des deux branches de courbe d'autant plus ouvert que la fréquence est plus élevée. Les courbes du réseau se coupent. Enfin, la différence de potentiel qui correspond au passage le plus facile de la décharge ne croît pas constamment avec la fréquence. A partir d'une fréquence qui est voisine de 750000 pour l'un des tubes sur lesquels ont porté nos essais, de la fréquence 1000000 pour l'autre, cette différence de potentiel décroît lorsque la fréquence s'élève.

Nous donnons ci-dessous quelques résultats relatifs à la différence de potentiel minimum et à la pression correspondante.

Tube de 10^{mm} de diamètre intérieur, électrodes extérieures constituées par des anneaux de papier d'étain de 25^{mm} de largeur, dont les bords en regard sont distants de 24^{mm} :

f.	50.	26×10^4.	75×10^4.	97×10^4.	133×10^4.	200×10^4.
λ	6000^{km}	1160^{m}	400^{m}	310^{m}	225^{m}	150^{m}
p (millimètres).	0,19	0,32	0,52	1,05	0,98	0,85
v (volts eff.)...	344	373	462	400	365	330

Tube de 20^{mm} de diamètre intérieur, électrodes extérieures constituées

par des anneaux de papier d'étain de 10mm de largeur, dont les bords en regard sont distants de 40mm :

f.	$2,5\times10^4$.	26×10^4.	46×10^4.	97×10^4.	133×10^4.	214×10^4.
λ (mètres).....	12000	1100	650	310	225	140
p (millimètres).	0,16	0,19	0,26	0,28	0,36	0,52
v (volts eff.)...	370	380	420	450	442	285

Des réseaux de courbes à fréquence constante fournis par l'expérience, on déduit les courbes qui, à pression constante, représentent la différence de potentiel en fonction de la fréquence.

Pour les tubes à électrodes intérieures cette différence de potentiel augmente toujours avec la fréquence.

Pour les tubes à électrodes extérieures, elle augmente aussi aux très faibles pressions, mais diminue, au contraire, aux pressions élevées; pour les pressions moyennes entre 0mm,5 et 1mm,5, on obtient des courbes qui présentent une ordonnée minimum et par suite indiquent l'existence d'une fréquence pour laquelle la décharge passe le plus facilement.

Pour le premier des tubes décrits ci-dessus la longueur d'onde correspondante décroît de 4000m à 2000m environ lorsque la pression varie de 0mm,5 à 1mm,5, pour le second elle reste voisine de 1000m.

SPECTROSCOPIE. — *Supports colloïdaux pour l'obtention de spectres d'émission de solutions*. Note [1] de M. **Jacques Errera**, présentée par M. A. de Gramont.

L'étude des spectres d'émission de solutions présente de l'intérêt notamment pour l'analyse chimique qualitative et pour la recherche des raies de grande sensibilité, des raies ultimes dont M. de Gramont [2] a établi l'importance.

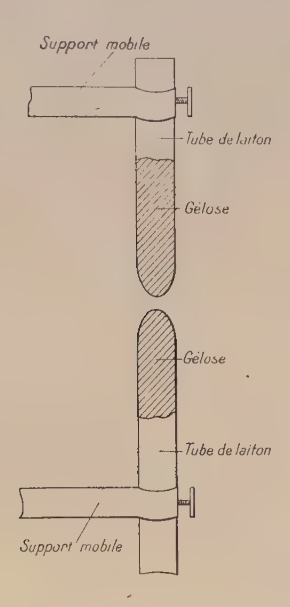
La recherche des raies ultimes est fondée sur le fait de la disparition successive des raies pour des teneurs décroissantes; la facilité avec laquelle on peut diluer systématiquement une solution sans y introduire, comme dans le cas d'un alliage, des quantités croissantes d'un autre élément, incite à mettre sous forme d'ions les corps à étudier.

Dans les premiers dispositifs pour l'obtention des spectres d'émission des

(1) Séance du 18 juin 1923.

(2) *Comptes rendus*, t. 175, 1922, p. 1025.

solutions, l'étincelle jaillissait entre un fil métallique et la solution. Ils avaient l'inconvénient de donner des raies étrangères dues soit aux électrodes, soit aux impuretés du verre et de ne pas permettre une forte condensation. M. de Gramont en 1907 (¹) conçut un dispositif où l'étincelle éclatait



entre deux gouttes du liquide à étudier, amenées l'une au-dessus de l'autre aux extrémités de deux tubes capillaires en silice. C'est en nous basant sur ce principe de faire jaillir l'étincelle, même fortement condensée, entre deux électrodes formées de la solution elle-même que nous avons employé des supports en gélose.

La caractéristique de notre méthode est de reposer sur la diffusion des ions dans le support et non sur la capillarité. En effet la diffusion des électrolytes dans un gel de gélose se fait à peu près avec la même rapidité que dans l'eau pure.

Pour préparer les supports, on met de la gélose à dialyser pendant environ une semaine dans un courant lent d'eau distillée. Pour hâter la purification, la gélose peut être pressée, comme une éponge, pour en extraire l'eau de gonflement chargée d'électrolytes. La gélose est ensuite mise dans un récipient à fond plat avec la quantité d'eau nécessaire pour faire une solution à 4 pour 100 de produit sec et placée dans un autoclave à 120° pendant

(¹) *Comptes rendus*, t. 145, 1907, p. 1170.

10 minutes. On obtient après refroidissement un gel blanc résistant. Les supports en forme de bâtonnets d'environ 7^{mm} de diamètre et 50^{mm} de long sont extraits à l'emporte-pièce et placés dans un tube à essais contenant la solution à étudier. Au bout de quelques heures les électrolytes ont pénétré, par diffusion, le support de part en part; il est possible aussi qu'une minime quantité d'électrolytes soit fixée par les radicaux acides de la gélose, libérés de leur cation pendant la dialyse. Les électrodes ainsi préparées sont placées dans des porte-électrodes en laiton où aboutit le secondaire du transformateur.

Comme *essais* (¹) nous avons recherché par dilutions scccessives les raies ultimes de certains éléments. Nous avons employé un spectrographe Féry à prisme de quartz. Les pellicules étaient sensibilisées à l'huile de vaseline d'après le procédé Duclaux et Jeantet (²).

Éléments.	Concentration limite pour l'observation de u_1.	Raies ultimes.
Argent............	1/1000000	3280,7 u_1; 3383 u_2; 2437 u_3
Cadmium.........	1/1000000	2288 u_1
Mercure..........	4,32/10000	2536,5 u_1; 3650 u_2; 4046,6 u_3
Calcium...........	—	3933,7 u_1; 3968,5 u_2; 4226,7 u_3
Magnésium........	—	2852,1 u_1; 2795,5 u_2; 2882,7 u_3
Cuivre............	—	3247,5 u_1; 3274 u_2

Le spectre de la gélose seule, pris comme témoin, donne, avec des intensités décroissantes avec la dialyse qu'on lui a fait subir, les trois raies ultimes du calcium et du magnésium, une raie du sodium (3303), les deux raies ultimes de l'argent et du cuivre, qui n'apparaissent qu'après de très longues poses, et certaines bandes de la vapeur d'eau (3064; 3067; 3089) et de l'air (3159; 3371; 3536; 3577).

SPECTROSCOPIE. — *Sur la masse des particules qui émettent le spectre secondaire de l'hydrogène.* Note de M. **Duffieux**, présentée par M. A. de Gramont.

L'hydrogène est susceptible d'émettre, dans la région visible, deux spectres de structure très différente : l'un constitué par la série de Balmer, l'autre très complexe, appelé longtemps spectre de bandes de l'hydrogène,

(¹) Ces essais ont été faits en collaboration avec M. R. Massain.

(²) *Journal de Physique*, 6ᵉ série, t. 2, nº 5, 1921, p. 154.

et généralement désigné aujourd'hui par le nom de spectre secondaire. L'attribution de ces deux spectres à l'hydrogène est incontestable. Les spectres de bandes étant généralement attribués à des molécules complexes, on attribuait, sans autre raison, la série de Balmer à l'atome H et le spectre secondaire à la molécule H^2.

Au cours d'un travail sur la largeur des raies émises par les gaz, MM. Fabry et Buisson (1) attribuèrent les deux spectres de l'hydrogène à l'atome. Ils déduisirent la masse des particules lumineuses, de l'ordre limite N des interférences, au moyen de la formule bien connue

$$N = 1,22.10^6 \sqrt{\frac{m}{T}},$$

où T est la température absolue et m la masse des particules dans le système des masses atomiques.

Plus récemment, T. R. Merton (2) a déterminé la largeur des raies de l'hydrogène par une méthode entièrement différente. Il a mesuré la largeur effective de la raie produite par un spectroscope à échelon de grande dispersion. Ces mesures lui ont fait attribuer la série de Balmer à l'atome et le spectre secondaire à la molécule.

Sur la demande de MM. Buisson et Fabry, j'ai repris leurs mesures d'ordre limite d'interférence, sur le spectre secondaire de l'hydrogène.

Les appareils interférentiels dispersifs que j'ai employés étaient ceux que j'ai déjà utilisés pour l'étude des spectres de CO et de N (3). Le tube employé était à larges électrodes à capillaire court, refroidi par un courant d'eau. L'examen était fait en bout. L'hydrogène, obtenu par électrolyse d'une solution de potasse et non desséché, passait sur de la naphtaline afin d'accroître l'éclat du spectre secondaire; le gaz était constamment renouvelé. La densité du courant employé, alternatif ou redressé, n'a jamais dépassé 1 ampère par centimètre carré. J'ai adopté pour température du gaz celle de l'eau.

Dans les régions examinées le spectre était identique à celui produit par l'hydrogène très pur qui est décrit par Merton. Environ trente raies dans l'orangé et le jaune ont été examinées visuellement; le groupe bleu entre les raies H_α et H_β a été étudié par la photographie.

---

(1) *Comptes rendus*, t. 154, 1912, p. 1500.

(2) *Phil. Trans. Roy. Soc.*, t. 222, 1922, p. 369.

(3) *Comptes rendus*, t. 175, 1922, p. 159.

Le coefficient numérique de la formule citée plus haut a une valeur un peu arbitraire. Il dépend, en effet, de la plus petite variation relative d'éclat perceptible dans les franges. La visibilité d'un système de franges d'interférence a été définie par Michelson comme la valeur du rapport

$$\frac{\text{éclat max.} - \text{éclat min.}}{\text{éclat max.} + \text{éclat min.}}$$

La valeur limite de ce rapport dépend de la couleur et surtout, dans le cas qui nous occupe, de l'éclat des raies observées. Elle croît rapidement pour les raies d'éclat faible.

La valeur $\frac{1}{40}$ déterminée par Lord Rayleigh est une valeur minimum, correspondant aux conditions les plus favorables, exceptionnellement réalisées. La valeur $\frac{1}{16}$ choisie par MM. Fabry et Buisson a été déduite par eux de l'étude des gaz rares et paraît généralement acceptable pour les raies assez intenses. J'ai obtenu des franges, de visibilité voisine de la limite et pouvant servir d'élément de comparaison, en produisant les interférences avec des étalons de petite épaisseur, munis de lames dont le coefficient de réflexion normale était faible. Pour de telles franges la visibilité peut être calculée. En particulier, avec un étalon à lames de quartz nues, la visibilité, très voisine de la limite, est sensiblement égale à $\frac{1}{12,5}$.

Si l'on introduit dans le calcul du coefficient numérique chacune de ces trois valeurs, les ordres d'interférence qui leur correspondent sont donnés pour l'atome H et pour la molécule H^2 par le Tableau suivant :

Visibilité.	H.	H^2.
$\frac{1}{12,5}$	62000	88000
$\frac{1}{16}$	70500	100000
$\frac{1}{40}$	82000	116000

Dans la région orangée les raies suivantes m'ont donné des franges visibles avec un étalon de 25mm d'épaisseur, l'ordre d'interférence étant 83000 :

6224	6121	6091	6018	5931	5883
6199	6098	6081	5975	5888	5849
6135	6095	6032	5938	5884	

la visibilité était tout à fait comparable à celles des franges des lames de quartz. Les raies 6121 et 6018 m'ont donné des interférences jusqu'à l'ordre 95000. Dans la région bleue la photographie a permis un examen plus complet. Toutes les raies d'intensité supérieure à $3m'$ dans l'échelle de Merton m'ont donné des interférences visibles jusqu'à l'ordre 85000. Les raies suivantes m'ont donné des interférences d'ordre 97000 :

4849,3	4763,8	4740,9	4683,8	4659,0	4617,5
4797,7	4743,4	4719,0	4662,8	4633,9	4568,1
4797,0	4742,7	4686,8	4661,4	4627,9	4554,1

ces différences s'expliquent, soit par les différences d'éclat des raies, soit par des superpositions de raies.

La totalité des raies examinées dans le spectre secondaire doit donc être attribuée, sans hésitation, à la molécule d'hydrogène.

MM. Buisson et Fabry n'avaient observé d'interférences que jusqu'à l'ordre 72000. La visibilité des franges qu'ils observaient était diminuée par de multiples causes dont la principale était, à leur avis, le faible pouvoir dispersif du spectroscope qu'ils employaient, qui laissait subsister des mélanges de raies voisines.

RADIOACTIVITÉ. — *Recherches sur la constante du polonium* [1]. Note de M^lle **St. Maracineanu**, présentée par M. G. Urbain.

Les valeurs trouvées jusqu'à présent pour la période du polonium varient dans d'assez larges limites : 134,5-143 jours [2].

Depuis mars 1922 j'ai entrepris plusieurs séries de mesures ayant pour but de déterminer avec précision cette période.

Le polonium que j'ai utilisé provenait d'ampoules d'émanation qui avaient servi pour le traitement médical. Il a été purifié au Laboratoire de Chimie de l'Institut du Radium par plusieurs opérations. Les procédés pour obtenir du polonium exempt de radium D étaient l'électrolyse et le dépôt sur de l'argent.

---

(1) Les détails de ce travail seront exposés ailleurs d'une manière plus complète.

(2) M^me Curie, *Comptes rendus*, t. 142, 1906, p. 273; *Journal de Physique et le Radium*, juin et juillet, p. 12 et 14. — Rutherford, *Phil. Mag.*, t. 10, 1905, p. 290. — Marckwald u. Grenacher, *Jahrb. d. Rad.*, t. 2, 1905, p. 136. — Meyer u. von Sweidler, *Wien Ber.*, t. 115, 1906, p. 63. — Regener, *Ber. d. D. Physik. Ges.*, t. 13, 1911, p. 1027. — Sweidler, *Ber. d. D. Physik. Ges.*, t. 14, 1912.

Des petites gouttes d'une solution chlorhydrique très diluée ont été déposées sur des lamelles de diverses substances (métaux et verre), qui ont servi dans ces mesures. Après chaque dépôt les lamelles étaient lavées à l'eau distillée pour enlever les traces d'acide, et quelques-unes d'entre elles chauffées sur une toile métallique pour enlever quelques impuretés volatiles. Ces lamelles ont été placées dans de petites cuvettes métalliques (en laiton) très peu profondes, à bords plus ou moins évasés. Elles ont été mesurées dans une chambre d'ionisation à parcours complet de rayons α à l'aide d'un électromètre muni d'un quartz piézoélectrique comme compensateur de courant. La valeur initiale du courant ne dépassait pas 1 unité E. S.

La valeur de la période T a été déduite des courbes obtenues en portant le temps en abscisses et le logarithme du courant en ordonnées.

Les deux premières séries de mesures commencées en mars et mai 1922 ont été faites sur des lames nues ou couvertes d'écrans minces en aluminium de $\frac{3}{1000}$ à $\frac{7}{1000}$ de millimètre d'épaisseur. Dans la première série, les écrans étaient fixes et posés directement sur la substance active, dans la deuxième série ils étaient amovibles et placés à 1^{mm} de distance de la source.

Des résultats des 38 courbes obtenues pour des lamelles sans écran on déduit T = 139 à 140 jours, sauf pour le plomb : T = 135 jours, tandis que pour les lamelles mesurées avec écrans minces d'aluminium on trouve T = 136-137 jours, sauf pour le verre qui ne change pas de période mesuré avec ou sans écran. Pour déterminer les causes de la divergence des périodes trouvées par plusieurs expérimentateurs et par moi-même, quelques expériences complémentaires ont été faites.

I. *Influence possible du radium D.* — M^me^ Curie avait déterminé en 1910 (publication faite en 1920), avec du polonium déposé sur une lamelle de verre et recouvert par une feuille d'aluminium mince, la période T = 140 jours. J'ai examiné l'état actuel de cette lamelle et je l'ai trouvée inactive.

II. *Effet de projection.* — Les écrans d'aluminium qui avaient couvert longtemps mes lamelles de polonium ont été mesurés en vue d'un effet possible de projection. Ils étaient inactifs. Pour des lamelles de cette activité, la projection est inappréciable.

III. *Effet de saturation.* — Certains expérimentateurs avaient expliqué les périodes plus longues que 136 jours par le défaut de saturation du courant d'ionisation, ce qui a fait admettre pour la vraie période 136 jours (von Sweidler). Or j'ai vérifié que, dans le cas de mes lamelles, le courant de saturation était toujours obtenu, même dans le cas du verre, ce qui tient à ce que ces intensités étaient bien moins élevées que celles employées par

certains expérimentateurs. Le disque mesuré par von Sweidler mesurait 27 E. S.

Toutes ces causes d'erreurs étant écartées, l'hypothèse de la pénétration du polonium dans la substance qui lui sert de support a été émise par Mme Curie, et j'ai fait dans cette direction plusieurs expériences, qui ont toutes donné un résultat affirmatif.

La troisième série de mesures, commencée le 7 décembre 1923, a été faite en vue de la pénétration, et les résultats obtenus, ainsi que ceux des séries I et II, concordent avec les données obtenues dans mes recherches sur la pénétration des substances actives dans les métaux.

La pénétration étant favorisée par le chauffage, par l'intensité de la substance active, par les dimensions de la surface active, et dépendant de la nature du support (étant très marquée sur du plomb et presque nulle sur du verre), les pentes plus rapides s'expliqueraient par une pénétration lente au cours de la désintégration radioactive, le support faisant lui-même écran.

L'effet des écrans pourrait être expliqué par la suppression d'une partie des rayons obliques. La pénétration modifiant la proportion des rayons obliques aux rayons normaux, la réduction d'intensité produite par un écran peut changer à mesure que le polonium pénètre dans le support.

Les courbes qui méritent le plus confiance sont les courbes très régulières obtenues avec le polonium sur le verre avec ou sans écran.

D'après ces expériences nous croyons que la période du polonium doit être évaluée à $T = 139,5$ jours, donc $\lambda = \frac{\log 2}{T \log e} = 4.96, 10^{-3}$ j^{-1} en accord satisfaisant avec la période de 140 jours trouvée à deux reprises par Mme Curie (polonium sur verre).

En général, pour obtenir de bons résultats dans les recherches sur les périodes des substances radioactives, il serait recommandable de les déposer sur du verre et non sur des lames métalliques, d'éviter le chauffage et l'usage de grandes quantités.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur un cas curieux de séparation d'inverses optiques par distillation et par cristallisation.* Note de MM. **G. Dupont** et **L. Desalbres**, présentée par M. A. Haller.

Dans l'étude par distillation fractionnée des essences de térébenthine entreprise par l'un de nous, à l'aide d'un appareil distillatoire particu-

lièrement puissant [1], nous avons constaté que, quelle que soit l'origine de l'essence étudiée [2], le pinène actif obtenu en tête de la distillation présentait toujours un pouvoir rotatoire graduellement croissant, dans le cours de la distillation, jusqu'à un maximum après lequel il décroissait rapidement par suite de la présence d'une proportion croissante de nopinène.

Voici, par exemple, pour les pinènes de Bordeaux (*pinus maritima*) et d'Alep (*pinus halepensis*), les valeurs extrêmes obtenues :

	Pinène de Bordeaux.		Pinène d'Alep.	
	Début de la distillation.	Cœur de la distillation.	Début de la distillation.	Cœur de la distillation.
Rotation sur 10^{cm} α_J^*	$-39°,59$	$-40°,23$	$+43°,20$	$+44°,00$
Dispersion rotatoire $\frac{\alpha_V^{**}}{\alpha_J^*}$	1,1327	1,1329	1,1329	1,1330
Température de cristallisation.	$-57°,4$	$-57°,0$	$-57°,0$	$-57°,0$
Vitesse de cristallis. (à $-75°$).	4^{mm},5	(max. 8^{mm},0)	10^{mm},6	34^{mm}
Indice n_J^{12*}	1,4655	1,4657	1,4650	1,4650

* pour la raie jaune de l'arc au mercure
** » verte »

Les différences obtenues, dans les pouvoirs rotatoires et dans les vitesses de cristallisation, ont pu être accrues par des congélations fractionnées à $-75°$; nous avons obtenu ainsi :

	Pinène de Bordeaux.		Pinène d'Alep.
	Solidus.	Liquidus.	Solidus.
Rotation sur 10^{cm} α_J	$-41°,98$	$-38°,47$	$+44°,23$
Dispersion rotatoire $\frac{\alpha_V}{\alpha_J}$	1,1330	1,1329	1,1330
Indice n_J^{12}	1,4650	1,4657	1,4652
Température de cristallisation	$-57°,0$	$-57°,5$	$-57°,0$
Vitesse de cristallisation	16^{mm},3	1^{mm},08	40^{mm}

Nous avons cherché à déterminer la nature de ce produit de tête dont l'influence ne se fait pratiquement sentir que sur le pouvoir rotatoire et sur la vitesse de cristallisation du produit, et nous avons été conduits à conclure que *ce produit de tête n'est autre que du pinène inactif*.

Nous avons en effet obtenu constamment, avec ces fractions à pouvoir rotatoire et

---

[1] *Chimie et Industrie*, t. 8, n° 3, septembre 1922.

[2] Nous avons étudié à ce point de vue les essences du pin maritime (*pinus maritima*), du pin d'Alep (*pinus halepensis*) et du pin indien (*pinus longifolia*).

vitesse de cristallisation abaissés, un rendement en nitrosochlorure supérieur à celui obtenu avec les fractions plus actives. Par exemple, avec des fractions sélectionnées par cristallisation, nous avons obtenu :

	Rotation du pinène $\alpha_j =$	Rendement en nitrochlorure pour 100.
Pinène inactif	00°,00	33,91
» d'Alep............	+43,90	3,16
» de Bordeaux.......	−41,00	7,33
» »	−40,65	7,51
» »	−38,56	9,62

Le pinène inactif seul, on le sait, donnant du nitrosochlorure, on est conduit à penser que *ce pinène inactif se trouve concentré par la distillation dans les têtes et par la cristallisation dans les liquides mères.*

Pour vérifier ce fait assez inattendu, nous avons reproduit les anomalies signalées en ajoutant au pinène dextrogyre d'Alep des proportions croissantes de pinène lévogyre de Bordeaux.

1° La vitesse de cristallisation décroît rapidement par addition de la variété inverse optique.

Cette vitesse, initialement égale à $10^{mm},6$ à $-75°$ pour le pinène d'Alep tombe à 2^{mm} pour une addition de 4 pour 100 de pinène lévogyre; inversement, la vitesse initiale du pinène lévogyre étant de $2^{mm},6$ tombe à $0^{mm},5$ pour 3 pour 100 de pinène d'Alep.

2° La cristallisation, dans des conditions convenables, permet de concentrer dans les solidus le pinène actif dominant.

En amorçant avec des cristaux de pinène d'Alep fraîchement cristallisé un mélange de pinène d'Alep et de 5 pour 100 de pinène de Bordeaux, nous avons obtenu pour le solidus une rotation de +39°,4 et pour le liquide +36°,25.

3° La distillation concentre de même le pinène inactif dans les produits de tête.

Le pinène d'Alep additionné de 10 pour 100 de pinène lévogyre de Bordeaux nous a donné en effet des fractions extrêmes de distillation dont les rotations étaient +34°,60 et +35°,75.

Nous avons donc bien une séparation très nette, par distillation et par cristallisation, du pinène actif et du pinène inactif. Une question se pose maintenant :

Le pinène inactif, sélectionné ainsi par distillation ou par cristallisation, est-il un racémique ou bien un simple mélange d'inverses optiques?

Pour répondre à cette question nous avons déterminé le poids moléculaire, à l'état liquide, du pinène inactif et du pinène actif par la mesure de la variation des tensions capillaires avec la température. Entre — 24° et + 100°, le pinène inactif a même densité et même tension capillaire que le pinène actif et un poids moléculaire trouvé égal à 130. Le pinène inactif a donc, à l'état liquide, dans ces limites de température, une grandeur moléculaire représentée par $C^{10}H^{16}$; il ne se présente donc pas sous la forme racémique. Il ne peut être, non plus, question d'attribuer les anomalies rencontrées à une forme inactive indédoublable, puisque nous les retrouvons dans de simples mélanges des inverses optiques.

Nous pouvons donc bien conclure de ce qui précède que, par cristallisation ainsi que par distillation (à l'aide d'appareils particulièrement puissants), il est possible de séparer, au moins partiellement, le pinène actif de son mélange avec son inverse optique, et ce fait est, pensons-nous, susceptible d'être généralisé.

Quant à l'interprétation de ces faits, elle est, croyons-nous, assez simple en ce qui concerne la séparation par cristallisation. Les deux formes inverses optiques, non susceptibles de se combiner pour donner un racémique, doivent, non se superposer dans les mêmes cristaux mais cristalliser dans deux formes hémièdres comme les paratartrates doubles de potassium et d'ammonium de Pasteur.

Si donc on ajoute, à une variété optique pure, son inverse optique, ce dernier se comporte comme une impureté, il réduit la vitesse de cristallisation et, si du moins on amorce avec des cristaux de la variété dominante, tend à se concentrer dans les liquides mères de cristallisation.

En ce qui concerne la séparation par distillation fractionnée, l'explication en est moins aisée. Elle est sans doute liée à une condensation sélective de la vapeur de la variété dominante par le liquide descendant dans la colonne de distillation, liquide dans lequel domine cette même variété, en sorte que la variété optique la moins abondante se trouve entraînée sélectivement dans les vapeurs.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Isothermes d'adsorption des sels par le bioxyde de manganèse.* Note de M. M. **Geloso**, présentée par M. H. Le Chatelier.

Dans une précédente Communication [1], nous avons étudié le phénomène d'adsorption qui se produit lorsque, à l'ébullition, on précipite par

---

[1] M. Geloso, *Comptes rendus*, t. 174, 1922, p. 1269.

du persulfate d'ammoniaque une solution de sulfate manganeux contenant du sulfate ferrique.

Le cuivre et le nickel subissent un entraînement analogue à celui du fer, et les résultats expérimentaux, obtenus pour ces trois métaux, sont susceptibles d'être traduits sous une forme donnant une représentation simple du phénomène.

On désignera par C la concentration en molécules-milligrammes par litre du sel restant en solution, une fois l'adsorption effectuée; par γ la concentration millimoléculaire du corps condensé par molécule-milligramme de la phase solide totale. On voit que si n est le nombre de molécules-milligrammes adsorbées, n' celui de l'adsorbant, $\gamma = \frac{n}{n+n'}$.

Adsorption du cuivre à l'ébullition (Courbe III).

$Mn = 10,609 = n'$; $SO^4H^2 = 141,9$.

Concentration initiale.	Restant en solution : C.	Log C.	γ observé.	Log γ.	γ calculé.
0,79	0,59	$\bar{1}$,771	0,018	$\bar{2}$,267	0,023
1,99	1,67	0,220	0,029	$\bar{2}$,462	0,031
3,97	3,55	0,550	0,038	$\bar{2}$,580	0,035
7,94	7,32	0,864	0,055	$\bar{2}$,740	0,050
11,91	11,25	1,051	0,059	$\bar{2}$,771	0,058
19,86	19,05	1,280	0,071	$\bar{2}$,851	0,070
39,72	38,74	1,588	0,084	$\bar{2}$,924	0,086
79,44	78,12	1,893	0,110	$\bar{1}$,041	0,108
154,59	153,13	2,185	0,121	$\bar{1}$,083	0,140
309,20	307,59	2,488	0,132	$\bar{1}$,121	0,167

Adsorption du nickel à l'ébullition (Courbe IV).

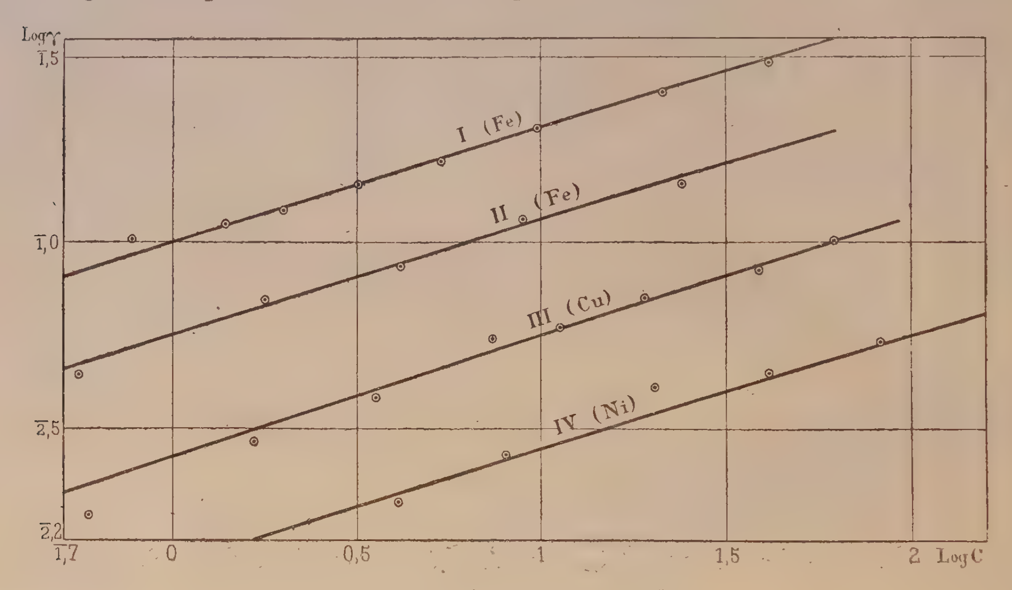
Concentration initiale.	Restant en solution : C.	Log C,	γ observé.	Log γ.	γ calculé.
4,30	4,08	0,611	0,020	$\bar{2}$,301	0,021
8,31	8,02	0,904	0,027	$\bar{2}$,431	0,026
20,77	20,30	1,307	0,041	$\bar{2}$,613	0,035
41,54	41,03	1,613	0,045	$\bar{2}$,653	0,043
83,08	82,47	1,916	0,054	$\bar{2}$,732	0,054
166,15	165,39	2,218	0,067	$\bar{2}$,826	0,067

Adsorption par le bioxyde de manganèse fraîchement précipité. — Le fer mis en présence d'un précipité manganique *déjà formé* se trouve également adsorbé. Cette adsorption est mise en évidence de la manière suivante :

Le bioxyde de manganèse étant formé à l'ébullition, on ajoute au bout

de 10 minutes des quantités mesurées de fer (alun de fer ammoniacal) et l'ébullition est prolongée jusqu'à ce que l'équilibre s'établisse. On dose alors le fer contenu dans la phase solide.

L'équilibre exige pour s'établir un temps d'autant plus long que la concentration est plus grande. Une ébullition trop prolongée semble pourtant faire rétrograder le phénomène, et du fer repasse en solution.



Les résultats sont condensés dans le Tableau suivant :

Adsorption du fer par MnO^2 *fraîchement précipité* (Courbe II).

Durée de la précipitation : 10 minutes; Mn = 10,609 = n'; SO^4H^2 = 141,9.

Concentration initiale.	Restant en solution : C.	Log C.	γ observé.	Log γ.	γ calculé.
1,03	0,55	$\bar{1}$,740	0,043	$\bar{2}$,643	0,047
2,57	1,77	0,248	0,070	$\bar{2}$,845	0,068
5,15	4,15	0,618	0,086	$\bar{2}$,934	0,088
10,30	8,91	0,950	0,116	$\bar{1}$,064	0,112
25,74	23,95	1,349	0,143	$\bar{1}$,155	0,148

Les courbes représentant les variations de log γ en fonction de log C peuvent être assimilées à des droites dans un intervalle relativement grand. L'adsorption obéit donc à la relation $\gamma = KC^m$ avec $m < 1$ [1] analogue à la formule empirique de Freündlich (2).

(1) Freündlich, *Zeits. Phys. Chem.*, 1907, p. 385.

Il est remarquable que les droites représentatives du phénomène soient toutes à peu près parallèles. m serait donc indépendant de la nature du corps condensé, et de la surface offerte par l'adsorbant.

K par contre varie avec ces deux facteurs. Ce serait à un terme constant près un coefficient spécifique de la substance adsorbée.

La formule d'adsorption s'est prêtée à de nombreuses interprétations.

Ici on peut penser que seulement une fraction du sel soluble prend part à la réaction. Cette fraction, à laquelle le coefficient m (qui en réalité n'est pas constant) apparaît comme étroitement lié, serait la partie hydrolysée de la substance; le phénomène d'adsorption deviendrait alors la conséquence de deux équilibres : un équilibre d'hydrolyse et un équilibre de répartition des molécules dissociées entre la phase liquide et la phase solide — ce qui confirme nos précédentes conclusions [1].

Les chiffres des dernières colonnes ont été calculés à l'aide des formules suivantes :

$$\text{(II)}\quad \gamma = 0{,}057\ C^{0,31}, \qquad \text{(III)}\quad \gamma = 0{,}027\ C^{0,32}, \qquad \text{(IV)}\quad \gamma = 0{,}014\ C^{0,31}.$$

Les résultats antérieurement obtenus pour le fer conduisent à

$$\text{(I)}\quad \gamma = 0{,}1\ C^{0,31}.$$

CHIMIE PHYSIQUE. — *Propriétés magnétiques des dérivés cyaniques et cyanuriques.* Note de M. **Paul Pascal**, présentée par M. H. Le Chatelier.

L'analyse magnétique est susceptible de donner des indications utiles sur la structure moléculaire des dérivés des séries cyanique et cyanurique.

Les groupements CNO et $C^3N^3O^3$ qui les caractérisent jouent en effet un rôle magnétique constant et l'application des lois d'additivité permet le calcul de leur part contributive dans la susceptibilité moléculaire des acides, des sels et des éthers-sels correspondants. Voici quelques-uns des principaux résultats obtenus :

---

(1) M. Geloso, *loc. cit.*

	Susceptibilité moléculaire.	Rôle des radicaux.
Cyanate de potassium $(CNO)K$	-377.10^{-7}	$(CNO) = -192.10^{-7}$
Isocyanate d'éthyle $(CNO)C^2H^5$	-456 »	» $-189,5$ »
Isocyanate de phényle $(CNO)C^6H^5$	-727 »	» -192 »
Acide cyanurique $(C^3N^3O^3)H^3$	-632 »	$(C^3N^3O^3) = -544$ »
Cyanurate de potassium $(C^3N^3O^3)HK^2$, H^2O	-1088 »	» -559 »
Isocyanurate d'éthyle $(C^3N^3O^3)(C^2H^5)^3$	-1274 »	$(C^3N^3O^3) = -474,5$ »
Cyamélide $(C^3N^3O^3)H^3$	-562 »	» -474 »

On constate donc tout d'abord que les cyanates métalliques sont des isocyanates, du type $O = C = N - M$, au même titre que les éthers-sels, dont la constitution $O = C = N - R$ est imposée par l'ensemble de leurs propriétés chimiques.

Quant aux dérivés par condensation de l'acide isocyanique, il y a lieu de les diviser en deux groupes bien distincts : les cyanurates normaux d'une part, les isocyanurates et la cyamélide d'autre part. Le dernier groupe se distingue du premier par une moindre saturation (chaîne fermée du type cyclohexanique en liaisons multiples) nettement indiquée par une baisse marquée du diamagnétisme.

On peut pousser plus loin la recherche de la constitution en étudiant parallèlement les propriétés magnétiques des triazines, dont le noyau hétérocyclique C^3N^3 joue un rôle magnétique constant, aux erreurs d'expérience près. On trouve en effet :

	Susceptibilité moléculaire.	Rôle du noyau.
Méthyldiphényltriazine $(C^3N^3)CH^3(C^6H^5)^2$	-1548.10^{-7}	$(C^3N^3) = -358.10^{-7}$
Triazinetricarbonate d'éthyle $(C^3N^3)(CO^2C^2H^5)^3$	-1637.10^{-7}	$(C^3N^3) = -371.10^{-7}$
	Moyenne	-365.10^{-7}

Or, entre la somme des susceptibilités atomiques des constituants du noyau

$$-(3 \times 60 + 3 \times 55,5)10^{-7} = -346,5.10^{-7},$$

et la part contributive moyenne du noyau, on observe une différence $-18,5.10^{-7}$, sensiblement égale au terme correctif $-14,5.10^{-7}$ qui caractérise la structure benzénique.

Admettant alors pour la série cyanurique une constitution rappelant celle de la phloroglucine, tenant compte de l'exaltation du diamagnétisme résultant du voisinage d'une fonction oxygénée et d'un noyau aromatique,

on arrive à une concordance parfaite entre les susceptibilités moléculaires observées et celles que l'on calcule à l'aide des règles ordinaires d'additivité; par exemple :

	Calculé.	Observé.
Acide cyanurique	-626.10^{-7}	-632.10^{-7}

En résumé, au point de vue magnétique, l'acide cyanurique, ses sels et ses éthers-sels sont des triazines substituées et leur noyau présente les mêmes détails de structure que le noyau benzénique : on peut donc proposer pour eux des formules dérivées du type

Par contre, l'identité magnétique du noyau ($C^3N^3O^3$) dans les isocyanurates et la cyamélide y implique l'existence de liaisons identiques, correspondant à une saturation moindre que celle du noyau cyanurique.

Comme toutes les propriétés chimiques des isocyanurates conduisent à les considérer comme des imides dérivées du type I, nous sommes amenés à

I. II

prendre la formule II pour la cyamélide, qui devient un trimère de l'acide isocyanique $O = C = N - H$ comparable au trioxyméthylène, trimère de l'aldéhyde formique $O = C = H^2$.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le déplacement réciproque des corps entraînés par les précipités.* Note de M. **André Charriou**, présentée par M. H. Le Chatelier.

I. Dans une Note précédente [1] j'ai montré que si l'on précipite de l'alumine par une solution d'ammoniaque au sein d'une solution d'un chromate alcalin, cette alumine reste colorée en jaune, après filtration et lavage, par suite de l'entraînement de petites quantités d'acide chromique.

J'ai indiqué aussi : que si l'on lave le précipité contenant l'acide chromique entraîné avec des solutions de carbonate ou de phosphate alcalins le précipité est entièrement décoloré, car l'acide chromique est déplacé par les acides carbonique et phosphorique qui se fixent à sa place sur l'alumine, et que par contre un lavage avec des solutions de chlorure, d'azotate, ou d'acétate n'a aucune influence sur l'entraînement.

J'ai recherché si l'on pouvait généraliser ces phénomènes et en déterminer les lois.

1° Des précipités, contenant $0^g,14$ d'alumine et ayant entraîné 2,16 pour 100 d'acide chromique, étaient lavés à froid avec 200^{cm^3} de solutions à 5 pour 100 de sels alcalins de divers acides, puis à l'eau bouillante jusqu'à disparition de la présence de l'acide dans les eaux de lavage.

A. Chlorures, bromures, iodures, azotates, acétates : l'acide chromique fixé sur l'alumine y est resté entièrement et ces divers acides ne se sont pas fixés sur l'alumine.

B. Carbonates, sulfates, sulfures, oxalates, tartrates, citrates, phosphates, arséniates : le précipité a été entièrement décoloré, l'acide chromique entraîné étant déplacé par ces divers acides qui se fixent à sa place sur l'alumine.

L'acide chromique n'a donc pas été déplacé par les acides à une fonction acide, mais il a été entièrement déplacé par les acides à plusieurs fonctions acides.

2° Des précipités contenant $0^g,137$ d'alumine et ayant entraîné 2,77 pour 100 d'acide sulfurique ont été traités suivant le même procédé.

J'ai vérifié que, de même, les acides à une fonction acide n'ont eu aucune action sur l'entraînement, tandis que les acides à plusieurs fonctions acides ont entièrement déplacé l'acide sulfurique.

3° Des précipités contenant $0^g,14$ d'alumine et ayant entraîné de petites quantités d'acide phosphorique ont été lavés avec des solutions à 5 pour 100

(1) *Comptes rendus*, t. 176, 1923, p. 679.

de carbonate et de chromate alcalins : l'acide phosphorique n'a pas été déplacé et ces divers acides ne se sont pas fixés sur l'alumine.

Donc un acide à deux fonctions acides ne peut déplacer un acide à trois fonctions acides, alors que le contraire a lieu entièrement.

4° Des précipités contenant $0^g,14$ d'alumine et ayant entraîné de petites quantités d'acide carbonique ont été lavés avec une solution à 5 pour 100 de chromate alcalin.

L'acide carbonique a été entièrement déplacé et l'alumine a fixé environ 7,5 pour 100 d'acide chromique, alors que le déplacement inverse peut être aussi réalisé.

Donc entre deux acides possédant le même nombre de fonctions acides on a un véritable équilibre. Le corps le moins concentré est déplacé.

II. J'ai recherché si ces lois s'appliquent aussi lorsque les corps entraînés sont des bases.

Si l'on précipite du sulfure d'arsenic par l'hydrogène sulfuré au sein d'une solution d'un sel de baryum, le précipité entraîne de petites quantités de baryte.

Des précipités contenant $0^g,252$ de sulfure d'arsenic et ayant entraîné 1,2 pour 100 de baryte étaient lavés à froid avec des solutions à 5 pour 100 de chlorures de diverses bases, puis à l'eau bouillante jusqu'à disparition de la présence de ces bases dans les eaux de lavage.

A. Chlorure de sodium, chlorure de potassium : la baryte fixée sur l'alumine y est restée entièrement et ces bases ne se sont pas fixées sur l'alumine.

B. Chlorure d'aluminium, chlorure ferrique, chlorure chromique : la baryte fixée sur l'alumine a été déplacée entièrement et l'alumine a fixé environ 2 pour 100 de ces diverses bases.

Donc les bases à une fonction basique n'ont pas déplacé la baryte, qui a été, au contraire, déplacée par les bases à plusieurs fonctions basiques (exactement comme pour les acides).

On peut conclure :

1° *Un corps entraîné par un précipité peut être déplacé sur ce précipité par un corps de même fonction mais possédant une valence plus élevée.*

2° *Un corps entraîné ne peut pas être déplacé par un corps possédant une valence moins élevée.*

3° *Dans le cas de deux corps possédant la même valence le corps le moins concentré est déplacé par le corps le plus concentré.*

On peut remarquer l'analogie existant entre les lois de ces déplacements et les lois bien connues de la coagulation des colloïdes.

CHIMIE PHYSIQUE. — *L'origine des effets osmotiques. Transformations hydronodynamiques dans les solutions aqueuses.* Note de M. HENRY-E. ARMSTRONG, présentée par M. Charles Moureu.

Aucune explication satisfaisante n'a jamais encore été donnée des phénomènes produits dans la dissolution des « sels » dans l'eau, notamment en ce qui concerne l'abaissement de la tension de vapeur et l'augmentation du pouvoir d'attraction osmotique par rapport aux valeurs correspondantes observées dans le cas des non-électrolytes.

Déjà en 1885 j'avais fait des réserves sur l'hypothèse d'Arrhénius, et j'ai toujours affirmé qu'elle était à la fois irrationnelle et en désaccord avec les faits.

Arrhénius et ses adeptes ont prétendu que les deux composés chlorure d'hydrogène HCl et oxyde d'hydrogène H^2O sont de nature tellement différente que l'un est un « électrolyte » qui peut se dissocier presque complètement en ses ions en présence d'eau, tandis que l'autre ne peut subir une semblable dissociation que dans une très faible mesure.

Cette manière de voir est contraire à tous les faits expérimentaux d'ordre chimique.

Les deux corps présentent des analogies chimiques très étroites; et ce qui est vrai pour l'un doit être généralement vrai pour l'autre, comme cela ressort spécialement de l'expérience en chimie organique.

J'ai supposé que les deux hydrures HCl et H^2O se comportent semblablement quand ils sont mélangés, et que par mutuelle réaction quatre composés peuvent se produire :

$$\underset{a.}{HCl\!\begin{smallmatrix}\diagup H\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}},\qquad \underset{b.}{H^2O\!\begin{smallmatrix}\diagup H\\ \diagdown Cl\end{smallmatrix}},\qquad \underset{c.}{HCl\!\begin{smallmatrix}\diagup H\\ \diagdown Cl\end{smallmatrix}},\qquad \underset{d.}{H^2O\!\begin{smallmatrix}\diagup H\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}}.$$

Ces composés se formeraient dans des proportions dépendant de la concentration de la solution. Dans les solutions concentrées de chlorure d'hydrogène, *a* et *c* domineraient; *b* serait plus abondant quand la solution est diluée; finalement, en solution très diluée, la totalité du chlorure d'hydrogène serait pratiquement sous la forme *a*, en même temps que la proportion correspondante du complexe équivalent *d*. L'influence moléculaire relative du chlorure d'hydrogène atteindrait alors un maximum.

Pour distinguer la molécule simple H^2O de l'eau, je l'appellerai *hydrone*, et le complexe $H^2O\!\left\langle{}^{H}_{OH}\right.$ prendra le non d'*hydronol*.

En outre de ces deux composés, on peut supposer que les solutions aqueuses contiennent des *polyhydrones* variés

$$\begin{array}{cc} H^2 & H^2 \\ O - & O \\ | & | \\ O - & O \\ H^2 & H^2 \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} & H^2 & H^2 \\ & \diagup O - & O \\ H^2O & & | \\ & \diagdown O - & O \\ & H^2 & H^2 \end{array} \qquad \begin{array}{cccc} & H^2 & H^2 & \\ & \diagup O - & O \diagdown & \\ H^2O & & & OH^2 \\ & \diagdown O - & O \diagup & \\ & H^2 & H^2 & \end{array}$$

Tétrahydrone. Pentahydrone. Hexahydrone.

En raison des propriétés des solutions aqueuses, j'admets ce qui suit :

1° L'*hydrone* est le constituant volatil de l'eau, et la tension de vapeur à toute température mesure les proportions relatives d'*hydrone* présentes. Dans l'eau ordinaire la proportion des molécules d'hydrone doit être très petite, car, autrement, le point d'ébullition serait beaucoup plus bas.

2° Quand une substance est dissoute dans l'eau, la tension de vapeur est abaissée, et une pression négative s'établit dans le liquide, grâce à la fixation de molécules d'hydrone par les molécules de la substance dissoute.

3° Dans le cas des non-électrolytes, finalement une molécule-gramme d'hydrone cesse d'agir comme constituant volatil pour chaque molécule-gramme du corps dissous.

4° Les « électrolytes » (sels) déterminent un plus grand effet, lequel dépend de la valence et du caractère des radicaux constituants.

Dans le cas d'un composé comme le chlorure d'hydrogène, ainsi que nous l'avons montré ci-dessus, l'influence moléculaire est, en fin de compte, le double de celle des non-électrolytes.

5° Les complexes formés par la réaction mutuelle des molécules dissoutes et celle de l'hydrone ont de l'affinité pour l'hydrone, le radical négatif dans le complexe ayant une plus grande affinité résiduelle que celle qu'il possède dans le complexe dont il dérive.

6° Lorsqu'une solution est mise au contact de l'eau, chacun des complexes $HCl\!\left\langle{}^{H}_{OH}\right.$, $H^2O\!\left\langle{}^{H}_{Cl}\right.$, etc., attire une seule molécule d'hydrone de l'eau, et l'équilibre en *hydrone* de la solution se trouve ainsi rétabli.

7° La pression osmotique, dans une solution aqueuse, est la pression exercée par les molécules d'hydrone ainsi attirées dans le liquide, et qui oscillent à la surface des molécules qui les attirent, comme si elles existaient à l'état de gaz ; de là l'application apparente des lois des gaz aux solutions.

La pression osmotique peut donc être qualifiée de pression hydronodynamique.

8° L'activité générale de l'eau, électrochimique ou osmotique, doit être comprise dans cette expression.

En fait, toutes les propriétés des solutions aqueuses en général peuvent être rapportées au facteur *Hydrone*.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Applications des antioxygènes aux colorants. Le pouvoir antioxygène des sels cuivreux explique l'accroissement, par les sels cuivreux, de la solidité à la lumière de certains colorants sur fibre.* Note de MM. **Alfred Gillet** et **Fernand Giot**, présentée par M. Charles Moureu.

Nous avons montré (¹) que l'hydroquinone et d'autres polyphénols accroissent notablement la solidité à la lumière des colorants sur fibre, ainsi que le faisait prévoir l'hypothèse que la dégradation photochimique des colorants est presque toujours une autoxydation.

Un procédé connu depuis fort longtemps en teinture, et jamais bien expliqué, consiste à accroître la solidité des colorants sur fibre — à la lumière en même temps qu'à d'autres agents — en traitant la fibre après teinture, par un sel de cuivre (²).

La proposition que MM. Moureu et Dufraisse ont déduite de leur théorie des antioxygènes, — à savoir que tout corps autoxydable pouvait dans certaines conditions manifester un pouvoir antioxygène, — nous a suggéré l'idée de rechercher si la protection de la teinte n'était pas due au pouvoir antioxygène d'un sel cuivreux provenant de la réduction du sel cuivrique par la fibre teinte.

Une méthode directe de vérification de cette idée consisterait à montrer que les colorants dits « sensibles au cuivre » (protégés par un traitement aux sels cuivriques) ont la propriété de réduire ceux-ci à l'état cuivreux, dans les conditions du traitement; et que chez les colorants non sensibles au cuivre, cette propriété réductrice n'existe pas ou est relativement faible. Cette recherche est en cours, mais n'a pas encore donné de résultats.

Une autre méthode, que nous avons suivie avec succès, consiste à déposer

(¹) *Comptes rendus*, t. 176, 1923, p. 1558.

(²) Les sels de cobalt, de nickel et d'autres métaux lourds jouissent de propriétés analogues.

un sel *cuivreux* sur des fibres teintes avec des colorants non protégés par le traitement habituel aux sels *cuivriques*, et à les exposer à la lumière.

On prépare 5 échantillons de coton teints au bleu diamine 2 B; le premier sert de témoin, le deuxième est imprégné d'un mélange en parties égales d'une solution de sulfate cuivrique à 10 pour 100 et d'une solution saturée d'anhydride sulfureux, le troisième de la solution de sulfate cuivrique seule, le quatrième de la solution de SO^2 seule, le cinquième d'une solution d'hydroquinone à 2 pour 100.

On expose à la lumière une moitié de chaque échantillon et l'on conserve l'autre moitié à l'obscurité. *Après dix jours, en juin*, le témoin est profondément dégradé, les échantillons traités séparément par SO^2 ou par $CuSO^4$ marquent une conservation un peu meilleure; mais celle du tissu traité au mélange ($CuSO^4 + SO^2$) est des plus remarquable, *pratiquement parfaite*, meilleure que celle du tissu traité à l'hydroquinone.

La protection du bleu diamine 3B, dans les mêmes conditions, est encore plus complète si c'est possible.

Nous avons également essayé entre autres, comme sels cuivreux, le sulfocyanure cuivreux, le chlorure cuivreux ammoniacal : l'action protectrice est également manifeste, quoique moins nette que celle du sulfate de cuivre réduit par SO^2 (pendant la courte durée de nos premières expériences). Nous avons observé la même action protectrice sur l'éosine et sur des colorants du triphénylméthane.

Ces premiers résultats, d'une netteté absolue, nous semblent suffisants pour établir l'explication, — tant cherchée par les coloristes, — de la diminution par des sels de cuivre de l'altérabilité à la lumière de certains colorants sur fibre.

Nous poursuivons l'application des sels cuivreux aux diverses classes de colorants, sur laine et sur coton.

Il est intéressant de noter qu'il y a 30 ans, Schœn [1], dans un travail sur ce rôle des sels de cuivre en teinture, a observé l'effet protecteur du « cuivre réduit », du sulfure « de cuivre » (cuivreux), parmi beaucoup d'autres sels de cuivre; dans les fibres traitées aux sels de cuivre, il observe la formation d'oxycellulose. Il conclut de ses observations qu' « il semble que c'est par réoxydation que le cuivre exerce son action protectrice sur les matières colorantes ».

---

(1) *Bulletin de la Société Industrielle de Mulhouse*, 1892, p. 74 et 590.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la constitution de l'ésérine.* Note de MM. **Max** et **Michel Polonovski**, présentée par M. Charles Moureu.

Nous nous sommes abstenus, jusqu'à présent, au cours de nos travaux sur l'ésérine, de toutes formules développées, et nous nous sommes bornés à exprimer nos résultats par des équations où n'apparaissaient que les fonctions ou les groupes intéressés. Le moment nous paraît cependant venu où nous ne pouvons plus nous passer d'une représentation schématique synthétisant toutes les données que nous avons accumulées jusqu'ici.

Mais auparavant il nous paraît utile de récapituler rapidement les résultats acquis par nos recherches sur l'ésérine et ses dérivés.

1° L'ésérine est un méthyluréthane d'une base à fonction phénolique : l'éséroline.

2° Elle possède un azote basique, tertiaire.

3° Le deuxième azote est également tertiaire.

4° Ces deux azotes sont liés à un groupe CH^3.

5° Il existe dans la molécule une double liaison facilement hydrogénable.

6° L'ésérine et tous les produits de dégradations étudiés possèdent au moins un C asymétrique.

Le fait que le groupement OH ne disparaît dans aucun des dérivés de l'ésérine, même après une réduction énergique, prouve le caractère phénolique incontestable de l'éséroline et nous oblige à admettre un noyau benzénique dans la molécule.

De l'étude de la dégradation de l'éséréthol en éthésérolène, nous pouvons d'autre part déduire l'existence d'un second noyau azoté, hétérocyclique, hydré, N-méthylé :

N-méthylpipéridique ou N-méthylpyrrolidinique.

Enfin le deuxième azote de l'éséroline étant lui aussi tertiaire et méthylé, et l'éthésérolène possédant un groupement pyrrolique ainsi que semblent l'indiquer les dérivés nitrés, nitrosés, iodométhylés et la nature des diiodométhylates, un troisième noyau se trouve ainsi révélé : un N-méthylpyrrol.

Pour concilier la présence de ces trois noyaux avec la formule brute de l'éséroline, $C^{13}H^{18}N^2O$, nous sommes évidemment obligés d'admettre des

sommets communs, au minimum au nombre de 4. De toutes les hypothèses possibles nous n'envisagerons que celles où les noyaux seront accolés deux à deux par deux sommets communs, ou par un pont hydré azoté.

Mais deux propriétés de l'éthésérolène nous permettent de limiter le champ des possibilités théoriques : l'existence de la double liaison dans le noyau pyrrolique qui, par réduction, devient basique à l'héliantine, et la facilité de formation d'un iodométhylate. Ces propriétés ne peuvent s'expliquer que par une structure hydroindolique où les deux hydrogènes auraient leur siège dans la charnière

H
C — C —
C — C —
H N — CH^3

Quant au noyau basique hydré, on peut *a priori* le situer soit accolé au benzène (hydroisoquinoléique), soit contigu à la double liaison du pyrrol, soit encore en pont jeté de l'un à l'autre de ces deux cycles. Nous penchons plutôt vers l'un de ces deux derniers types.

(I)
H CH^2
C — C CH^2
HO C C NCH^3
H N CH^2
CH^3
→
H
C — C — $CH = CH^2$
HO C C — CH^2OH
H N
CH^3

(II)
H CH^2
C — C CH^2
HO C C CH^2
H N N
CH^3 CH^3
Éséroline.
→
C — CH^2 — $CH = CH^2$
HO COH
NCH^3
Éthésérolène.

(III)
H
C — CH
HO C C — CH^2
N — CH^3
N
CH^3 CH^2
CH^2
→
H
C — CH
HO C C — CH^2 — $CH = CH^2$
O N
H CH^3

En tous les cas, il résulte surabondamment de ces déductions que toutes les formules proposées jusqu'à maintenant doivent être rejetées. Des nombreux schémas imaginés pour l'éséroline par Salway (*Journ. Chem. Soc.*, t. 103, p. 351), le seul acceptable (IV), selon cet auteur, ne cadre en effet ni avec le caractère phénolique vrai de l'éséroline, ni avec deux azotes tertiaires méthylés.

Quant au schéma de Strauss (V) (*Ann.*, 1913, p. 350), il ne tient pas compte de la facile hydrogénation de l'ésérine et de tous ses dérivés.

(IV). Schéma de Salway. (V). Schéma de Strauss.

Éséroline.

Nos formules (I), (II) et (III), que nous proposons, ne sont elles-mêmes évidemment que toutes provisoires, susceptibles d'être modifiées dès que des faits nouveaux les viendraient ébranler.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'acide formique sur l'éthylglycérine. Passage à la β-éthylacroléine.* Note de M. **Raymond Delaby**, présentée par M. A. Béhal.

L'étude des produits de décomposition des formines des polyols est une question qui a toujours attiré l'attention des chercheurs : il était donc particulièrement intéressant de faire réagir l'acide formique sur l'alcoylglycérine la plus aisée à obtenir, l'éthylglycérine [1], et d'identifier les composés qui prennent naissance lorsqu'on soumet le mélange brut des formines ainsi obtenues à l'action de la chaleur.

Lorsqu'on fait bouillir de l'éthylglycérine, 6 heures à reflux avec deux fois et demie son poids d'acide formique cristallisable ou même à 96 pour 100, on obtient, après élimination par distillation de l'acide en excès, une fraction, la plus importante, distillant entre 150° et 152° sous 15^{mm} : elle possède sensiblement la composition d'une diformine, mais c'est un mélange

(1) R. Delaby, *Comptes rendus*, t. 175, 1922, p. 1152.

des éthers formiques de l'éthylglycérine et de ce triol non éthérifié. D'ailleurs le liquide cristallise parfois en partie, et le produit de l'essorage recristallisé dans l'éther de pétrole léger est constitué par de la *triformine* pure, $C^8H^{12}O^6$, se présentant en aiguilles fines, feutrées, soyeuses, fusibles à 60°-61° à la surface d'un bain de mercure.

Le mélange brut des formines soumis à l'action de la chaleur sous la pression atmosphérique jusqu'à ce qu'un thermomètre plongé dans la masse marque 270°, abandonne un mélange d'eau et d'un liquide moins dense (indice de saponification : 34,8 pour 100 d'acide formique) qui distille entre 115 et 120°. Il reste dans l'appareil un résidu appréciable se solidifiant par refroidissement et présentant, après rectification dans le vide et cristallisation dans l'éther de pétrole, les constantes et la composition de la triformine de l'éthylglycérine non décomposée à cette température.

Le distillat, provenant par conséquent de la décomposition des mono et diformines, renferme un mélange de deux alcools non saturés isomères $C^5H^{10}O$ et de leurs éthers formiques. Après saponification et fractionnement très soigné des alcools ainsi libérés, on parvient nettement à séparer le vinyléthylcarbinol, $CH^2 = CH - CHOH - C^2H^5$ (Éb. 114°-116°) qui a servi précisément de point de départ à la synthèse de l'éthylglycérine et l'*alcool β-éthylallylique*, $C^2H^5 - CH = CH - CH^2OH$, encore inconnu jusqu'ici : Éb. 139°-140°, $D_4^0 = 0{,}864$, $D_4^{15} = 0{,}855$, $N_D^{15} = 1{,}4378$, R. M. trouvé : 26,38; calculé (Roth et Eisenlohr) : 26,34.

L'analyse des gaz dégagés ayant permis de déceler la présence du gaz carbonique à l'exclusion de l'oxyde de carbone, la décomposition suivant le schéma rapporté ci-dessous rend parfaitement compte de la formation, d'une part des formines des deux alcools précités à partir des diformines de l'éthylglycérine (la diformine-1.3 pouvant perdre les éléments de l'eau et du gaz carbonique de deux manières différentes), d'autre part de ces alcools eux-mêmes à partir des monoformines de l'éthylglycérine (deux modes de décomposition étant prévus pour la monoformine-2) :

$$CH^2(O.CO.H) - CH(O.CO.H) - HOHC - C^2H^5$$

Diformine-1.2.

$$CH^2(O.CO.H) - CHOH - (H.CO.O)CH - C^2H^5$$

Diformine-1.3.

$$\searrow\nearrow\ CH^2(O.CO.H) - CH = CH - C^2H^5$$

Formine de l'alcool β-éthylallylique.

$$CH^2(O.CO.H) - HOHC - CH(O.CO.H) - C^2H^5$$

Diformine-1.3.

$$CH^2OH - (H.CO.O)CH - CH(O.CO.H) - C^2H^5$$

Diformine-2.3.

$$\searrow\nearrow\ CH^2 = CH - CH(O.CO.H) - C^2H^5$$

Formine du vinyléthylcarbinol.

$CH^2(O.CO.H)-HO\,HC-CHOH-C^2H^5$
Monoformine-1.

$CH^2OH-(H.CO.O)CH-CHOH-C^2H^5$
Monoformine-2.

→ $CH^2=CH-CHOH-C^2H^5$
Vinyléthylcarbinol.

$CH^2OH-CH(O.CO.H)-HO\,HC-C^2H^5$
Monoformine-2.

$CH^2OH-CH\,OH-(H.CO.O)HC-C^2H^5$
Monoformine-3.

→ $CH^2OH-CH=CH-C^2H^5$
Alcool β-éthylallylique.

Le vinyléthylcarbinol a été caractérisé par ses constantes physiques identiques à celles de l'alcool de synthèse et par transformation en allophanate, F. 152°-153° [1].

La constitution de l'alcool β-éthylallylique a été établie de la manière suivante : son *allophanate*, $C^7H^{12}O^3N^2$, est fusible à 157°-157°,5, température de fusion assez voisine de celle de l'allophanate du vinyléthylcarbinol, mais le mélange des deux fond vers 120°. L'oxydation à fond par le mélange chromique donne de l'acide propionique; l'oxydation nitrique fournit à côté de ce même acide, de l'acide oxalique; l'oxydation chromique ménagée permet d'obtenir la β-*éthylacroléine* ou *pentène-2-al-1*,

$$C^2H^5-CH=CH-CHO$$

(Eb. 126°-130°, $D_4^0 = 0,867$, $D_4^{15} = 0,854$, $N_D^{14} = 1,4387$, R. M. trouvé : 25,85; calculé (Roth et Eisenlohr) : 24,83) dont l'odeur rappelle celle de l'aldéhyde crotonique son homologue inférieur : cet aldéhyde fournit une *semicarbazone*, $C^6H^{11}ON^3$, bien cristallisée, F. 177°-178°, et, traité par l'oxyde d'argent suivant la technique de MM. Delépine et Bonnet [2], il engendre l'acide β-éthylacrylique déjà connu.

On voit donc que la décomposition du mélange brut des formines d'une glycérine monoalcoylée en α conduit à deux alcools non saturés isomères, alors que l'alcool allylique est le seul produit de décomposition de la formine de la glycérine ordinaire. Parmi les alcools isolés, l'un d'eux est primaire et la liaison éthylénique se trouve en αβ : l'oxydation ménagée conduit à l'aldéhyde correspondant; ce procédé, s'il était généralisable, constituerait un mode de formation intéressant les aldéhydes du type

$$R-CH=CH-CHO,$$

---

(1) R. Delaby, *Comptes rendus*, t. 175, 1922, p. 967.

(2) M. Delépine et P. Bonnet, *Bull. Soc. chim.*, 4e série, t. 5, 1909, p. 879.

non substitués en α, dont on ne connaît pas encore de méthode générale de préparation.

CHIMIE INDUSTRIELLE. — *Sur un nouveau mode opératoire pour la préparation du camphène.* Note (1) de M. **Pariselle**, transmise par M. Haller.

Des deux opérations qui permettent de passer du pinène au camphène, la première, qui est la préparation du chlorhydrate de pinène, s'effectue toujours dans des conditions bien déterminées, à savoir saturation d'essence rectifiée par du gaz chlorhydrique sec, à 20° environ. Les rendements indiqués en produit brut varient de 55 à 65 pour 100. Ayant pensé que l'élévation assez considérable de température qui se produit au moment de la cristallisation du chlorhydrate est une des causes de la diminution du rendement, j'ai effectué la saturation de l'essence en deux temps à deux jours d'intervalle et j'ai obtenu effectivement un rendement de 75 pour 100 environ (une opération effectuée avec l'essence d'Alep m'a même donné 85 pour 100).

La transformation du chlorhydrate en camphène, au contraire, est susceptible de se faire par des procédés assez différents. L'un des plus pratique est celui de Reychler (2) (Brevet allemand n° 149791) qui enlève l'acide chlorhydrique par le phénate de sodium vers 170°. On obtient par ce procédé, avec un rendement de 75 pour 100, un camphène brut qui passe à la distillation de 153° à 163°. J'ai constaté que ce camphène renferme une proportion notable de phénol et de chlorhydrate inaltéré, et ceci s'explique par les raisons suivantes :

1° L'intervalle (22°) entre les températures d'ébullition du camphène et du phénol est insuffisant pour obtenir une bonne séparation.

2° Lorsqu'on introduit le chlorhydrate de pinène dans la solution de phénate de soude dans le phénol, il se forme généralement deux couches et l'enlèvement complet de l'acide chlorhydrique devient donc très difficile.

Pour remédier à cet inconvénient, j'ai remplacé le phénol par le méta-para-crésol industriel, beaucoup plus maniable du reste, qui bout à 200° et j'ai employé le mode opératoire suivant :

A 90g de crésol sont ajoutés 50g de potasse caustique et le tout est chauffé à 180°

(1) Séance du 18 juin 1923.

(2) Reychler, *Bull. Soc. chim.*, t. 15, 1896, p. 371.

pendant 20 minutes. Après avoir laissé refroidir à 100° on ajoute une *solution* de 70g de chlorhydrate de pinène dans 70g de crésol et le ballon étant surmonté d'un tube Vigreux de 20cm, on porte la solution homogène obtenue à 180°-190°. Il distille d'abord de l'eau qui entraîne une notable quantité de camphène, puis le thermomètre monte et le camphène passe. Lorsque la distillation cesse on produit un vide successif dans l'appareil et l'on fractionne d'après les indications du thermomètre.

On récupère ainsi une notable quantité de crésol.

J'ai obtenu par ce procédé un rendement en produit brut légèrement supérieur à la théorie. Le camphène fondu et lavé à la soude a été rectifié et est passé presque intégralement de 51° à 53° sous 17mm. (Rendement final de 88 pour 100.)

GÉOLOGIE. — *Sur la continuité de la série charriée des Corbières orientales entre la Berre et Narbonne*. Note de M. L. **Barrabé**, présentée par M. Pierre Termier.

J'ai montré dans deux Notes précédentes [1] que les massifs liasiques de Fontjoncouse (SW de la feuille de Narbonne) et de Montredon (W de Narbonne) étaient charriés sur un substratum tertiaire ou crétacé et qu'on pouvait les considérer comme des fragments d'une nappe pyrénéenne. C'est le raccordement entre ces deux massifs charriés, entre Ripaud au Sud et l'Étang de Treilles au Nord, que je me propose d'étudier ici.

Le bord de la nappe très net jusqu'à Ripaud, au pied du Mont Saint-Victor, perd beaucoup de sa régularité au Nord de la route de Thézan à Sigean par suite de plissements ayant affecté la nappe et son substratum. Entre Ripaud et le ruisseau de Tauran, s'étend sur la rive gauche de la Berre une bande de Trias et de Lias appartenant certainement à la série charriée et d'où se détache vers le NNW, en face Gléon, un éperon s'avançant au Nord au delà de Tauran. Cet éperon constitué dans sa partie septentrionale par des marnes vertes, des cargneules et des grès du Rhétien avec un peu de Trias, sur lesquels reposent quelques lambeaux subhorizontaux de calcaires dolomitiques du Lias inférieur, s'appuie nettement à l'Est et au Nord sur le Danien et l'Urgonien; à l'Ouest le contact est plus redressé, mais il est toujours anormal, car une lame écrasée de marnes panachées daniennes sépare l'Infra-Lias d'une grosse barre de calcaire aptien. Du bord SW de ce massif de Lias au pied Est du Mont Saint-Victor, s'étend

---

(1) *Comptes rendus*, t. 175, 1922, p. 1081, et t. 176, 1923, p. 1169.

une bande presque rectiligne de Trias qui constitue très probablement un repli de la base de la nappe, couché au NW et pincé entre une barre de calcaire urgonien au NW et une écaille de Danien et d'Urgonien au SE. Au Sud du ruisseau de Ripaud, cette bande de Trias se réunit à la lame triasique de la base de la nappe qui a été décrite dans une Note précédente [1]. Vers les Campets, jusqu'au ruisseau du Tauran, le Lias chevauche nettement sur les calcaires, marnes et poudingues du Danien.

Entre le ruisseau de Tauran et Fontanilles, les dépôts oligocènes formés de calcaires et de poudingues interstratifiés, viennent s'appuyer contre le bord oriental très redressé du plateau urgonien du Pla de Couloubret. C'est près de Fontanilles seulement que le bord occidental de la nappe reparaît. La colline située au NW de Fontanilles est, en effet, constituée par des calcaires dolomitiques gris du Lias inférieur, s'appuyant sur une bande de Trias gypsifère qui les sépare de l'Urgonien du Pla de Couloubret. La bande triasique suit une direction N-S jusqu'à Sainte-Eugénie; là elle se divise en deux branches :

L'une, à direction N-S, occupe le fond puis le versant Est du ravin de Sainte-Eugénie à Pech-Rascas; c'est un repli couché à l'Ouest de la base de la nappe, pincé entre un pli couché aptien à l'Ouest et une écaille albienne avec lames de calcaire urgonien à la base, à l'Est. Cette bande triasique se poursuit au Nord jusqu'à Pech Rascas où, après s'être laminée à hauteur de la cote 249, elle s'étale très largement. Après s'être très légèrement infléchie vers l'Ouest, elle se lamine encore pour s'étaler à nouveau plus au Nord dans la dépression où le ruisseau de Fontfroide prend sa source. A partir de ce point elle tourne brusquement vers l'Est et se suit sans discontinuité, jalonnée par du gypse et de l'ophite, jusqu'à la vallée du ruisseau de Freissinet (vallée nettement tectonique) dont elle occupe le thalweg jusqu'au NE de la cote 183 où l'Oligocène vient la recouvrir.

L'autre branche triasique est beaucoup moins continue, étant masquée fréquemment par l'Oligocène qui recouvre les pentes orientales de la chaîne de Fontfroide; toutefois on la suit sur près de 1^{km} au Nord de Montbilan, où elle repose sur des grès albiens redressés et supporte à l'Est une barre de calcaires dolomitiques gris du Lias inférieur. Il est certain que le Trias se poursuit vers le NE sous l'Oligocène pour aller se réunir, à l'Est de la cote

(1) *Comptes rendus*, t. 175, 1922, p. 1083.

183, à la branche orientale que nous avons suivie précédemment : en effet, à 500^{m} au Nord de Trigobeuré, sur la rive gauche du ruisseau de Freissinet, une barre de calcaire du Lias inférieur émerge à nouveau des dépôts oligocènes et s'appuie sur le Trias qui la sépare des grès albiens de la chaîne de Fontfroide. Toute la série albienne de Fontcouverte, comprise dans le triangle rectangle formé par les deux branches triasiques que nous venons de décrire, doit être considérée comme une écaille du substratum de la nappe poussée à l'Ouest et ayant chevauché sur une série aptienne dont elle est séparée par un repli ou un copeau de la base de la nappe. Le côté Nord de ce triangle, suivant la vallée du ruisseau de Freissinet, semble correspondre à un décrochement, oblique par rapport à la direction des plis, entre la série en place et la série méridionale charriée.

Seuls les trois affleurements de Trias et de Lias, signalés le long du côté oriental du triangle, représentent la nappe, qui est recouverte presque entièrement par des dépôts postérieurs au charriage.

Entre le ruisseau de Freissinet et l'Étang de Treilles, la bande de Trias bordant la nappe est continue, toutefois le Lias de la série charriée n'émerge des poudingues oligocènes qu'à partir de Cabot : il est représenté surtout par des calcaires gris bleutés du Lias moyen et par des calcaires dolomitiques du Lias inférieur et s'appuie très régulièrement sur le Trias gypsifère qui le sépare de la série albienne de la chaîne de Fontfroide. Au Sud de Jonquières une lame de marnes grises fossilifères (*Turitella elegantissima* Rep., *Glauconia* sp.?) du Cénomanien supérieur est pincée dans le contact anormal.

A partir de Jonquières, le Trias de la base de la nappe s'étale largement, occupant les petites plaines cultivées de Jonquières et de l'Étang de Treilles, et s'appuyant directement au Nord sur le Cénomanien. Quelques lames de calcaire gréseux à *Orbitolina subconcava* Leym? probablement albien, sont pincés dans le contact. Sur le Trias, présentant de nombreux pointements d'ophite, reposent quelques lambeaux de calcaire du Lias dont les deux principaux sont teintés en Urgonien sur la feuille de Narbonne.

A l'Est de cette large zone triasique, une bande de grès glauconieux, très froissés, cénomaniens ou albiens, s'étend de Jonquières jusqu'à 500^{m} au Nord du chemin de Saint-Hippolyte : c'est une fenêtre correspondant à un bourrelet, à direction N-S, du substratum de la nappe affleurant au milieu du Trias. La Combe de Loup, plus au Nord, traverse une autre fenêtre analogue émergeant sous forme de dôme au milieu du Trias sur lequel s'appuient

à l'Est et au Nord les cargneules de l'Infra-Lias et les calcaires du Lias moyen. La nappe se relie ainsi à la région déjà étudiée dans une Note précédente (¹).

Conclusion. — *Une nappe de charriage constituée par du Trias, du Lias et parfois des dolomies du Jurassique moyen, s'étend depuis la région de Durban jusqu'à l'Ouest de Narbonne. Il est probable que tous les affleurements triasiques, jurassiques ou crétacés qui émergent de l'Oligocène ou des terrains plus récents à l'Est de cette ligne, font partie de la nappe ou d'une unité tectonique supérieure.*

La direction du charriage est NW, ainsi que le prouvent la direction et le pendage des plis couchés de la chaîne de Fontfroide. Enfin l'âge du charriage est indiqué d'une façon précise par le chevauchement de la nappe sur le Lutétien moyen dans la région de Coustouge et par l'âge oligocène (Stampien?) des premiers dépôts transgressifs sur la région charriée.

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Le Graben Central-Africain entre le lac Tanganika et le lac Albert-Édouard.* Note de MM. **F. Delhaye** et **A. Salée.**

Le Graben se poursuit sans interruption entre le lac Tanganika et le lac Albert. Les versants des Hörste déjà très sculptés, creusés de gorges profondes, sont soumis à une érosion torrentielle extrêmement vive, encore accentuée dans la partie la plus profonde correspondant au fossé du Tanganika. Mais la variété dans les caractères morphologiques du Graben est due aux particularités du fond, résultante de tous les phénomènes géologiques qui se sont succédé depuis sa formation.

La nappe d'eau du Tanganika (à 788^m) s'étend jusque 3°21′ de latitude Sud. Au delà, le fond du fossé émerge mais il a été entièrement nivelé par d'importants dépôts lacustres récents; il forme la plaine où coule la basse Rusizi. Cette plaine se relève lentement, jusque vers 1100^m, qu'elle atteint à son extrémité septentrionale, par 2°36′. Le fossé se termine en coin très aigu, pincé entre le Horst oriental et le seuil très oblique où coule la haute Rusizi. Dans la partie exondée du fossé, on observe deux seuils partiels : le plus méridional, celui du mont Tshamata, est formé par une chaîne étroite de collines gneissiques, de direction EW, qui se détache du Horst occidental; le second, celui du mont Suria, constitue, au milieu

(¹) *Comptes rendus*, t. 176, 1923, p. 1170.

du fossé, un petit massif isolé de collines, formées de micaschistes et de quartzites.

La nappe d'eau du Tanganika occupe toute la largeur du fossé, ses rives sont rectilignes ou peu découpées. Cependant dans les échancrures des principales vallées affluentes, on observe d'une façon constante trois terrasses d'alluvions étagées. Mais sur le versant oriental nous avons relevé des nappes d'alluvions lacustres jusqu'à 340^m au-dessus du niveau du lac et cette dernière observation s'est trouvée confirmée par l'étude des terrasses de la région exondée.

Dans la partie septentrionale, les alluvions recouvrent d'importantes coulées basaltiques épanchées du seuil de la haute Rusizi. Sur le versant oriental (*mont Kantalule*) nous avons rencontré un lambeau isolé de ces mêmes coulées reposant sur des micaschistes et bien que fortement dénudé, s'élevant encore jusqu'à 285^m au-dessus de la plaine. *Le fossé du Tanganika s'est donc individualisé dans le grand Graben par un effondrement tardif, postérieur aux émissions volcaniques du sud du Kivu.*

Le fond du Graben se relève brusquement au seuil de la haute Rusizi et toute la partie du fossé qui s'étend au Nord, jusques et y compris le lac Albert, peut être considérée comme appartenant à une même unité tectonique, bien que la répartition des profondeurs du lac Kivu et quelques cassures locales indiquent des affaissements récents, mais n'intéressant que des voussoirs secondaires.

Le seuil de la haute Rusizi est fortement rétréci au Sud par un éperon qui se détache du Horst occidental. Il est entièrement recouvert de puissantes coulées de laves basaltiques, qui s'épanouissent vers le Nord où elles occupent toute la partie méridionale du lac Kivu. Ces laves se sont écoulées dans une vallée d'érosion ancienne, creusée dans le Horst occidental et qui forme encore actuellement une fenêtre donnant accès du Kivu à la vallée de la Bimbi (Bassin de l'Ulindi). L'existence d'un relief ancien (*quartzite du mont Nyamagana*) apparaissant au milieu des laves et l'observation précédente montrent qu'à l'époque des premières éruptions du sud du Kivu le fond du Graben avait été déjà profondément entamé par l'érosion et qu'il était soumis à un régime fluvial.

Un second régime fluvial, celui-ci postérieur à l'édification du barrage volcanique précité, est indiqué par la topographie du seuil avec ses vallées marécageuses suspendues au-dessus de la vallée de la Rusizi où elles se déversent par chutes et par ses reliefs encore accentués. La vallée supérieure de la Rusizi est formée de deux tronçons de caractères et d'origines

bien différents. Le premier, d'une longueur de 24^{km}, s'étend du lac Kivu au confluent de la rivière *Miruba*, la Rusizi y rachète une différence de niveau de 170^{m}. La vallée, entièrement creusée dans les laves, est très encaissée, mais relativement large; la rivière y présente deux chutes assez espacées et des séries de rapides séparant des biefs calmes. Les versants très raides, parfois abrupts, sont localement garnis d'un épais revêtement d'alluvions lacustres; à la partie supérieure, ils s'évasent vers des terrasses anciennes, qui s'abaissent graduellement vers le Nord. Dans le second tronçon qui se termine au fossé du Tanganika pour une longueur de 14^{km}, la différence de niveau atteint 325^{m}. La vallée creusée d'une seule venue dans l'éperon de schistes cristallins est une gorge extrêmement profonde où la rivière devient un torrent écumeux.

Le réseau marécageux du seuil était donc drainé anciennement vers le Nord par une large vallée. Plus tard la vallée a été surcreusée, puis envahie par les eaux du lac Kivu et en partie comblée d'alluvions. Enfin il y a eu capture par un affluent torrentiel du Tanganika. Le second tronçon est donc le véritable émissaire du lac Kivu.

Le lac Kivu (à 1460^{m}) diffère essentiellement du Tanganika par ses contours sinueux, infiniment découpés et par ses îles nombreuses. Les vallées affluentes deviennent marécageuses aux abords du lac, puis sont noyées; les versants formant de longs promontoires et des chapelets d'îlots. Dans la partie septentrionale certaines vallées noyées jusque dans leur partie torrentielle prennent l'aspect de fjords. *Le lac Kivu est un lac de barrage, dont la nappe recouvre un ancien bassin fluvial.*

Le gigantesque barrage volcanique des Virunga au nord du Kivu, avec ses volcans encore actifs, présente, tant du côté du lac Kivu que du lac Albert, de nombreux petits volcans de formation sous-lacustre, mais actuellement émergés dont les appareils ont été recouverts et admirablement moulés par des tufs volcaniques finement stratifiés ou par des dépôts d'alluvions. Ces mêmes dépôts, parfois avec coquilles lacustres, se retrouvent sur le versant du Horst occidental jusqu'à l'altitude de 1650^{m}. *Le barrage des Virunga n'a donc pas créé le lac Kivu, mais il l'a séparé du lac Albert, avec lequel il formait antérieurement une seule et même nappe lacustre.*

Le *lac Albert* n'occupe plus au pied du Horst occidental qu'une faible partie de son immense plaine d'alluvion, qui se relève au Sud et à l'Est et présente en bordure des terrasses lacustres anciennes. Les alluvions de la plaine sont recouvertes par les coulées récentes des Virunga.

HYDROLOGIE. — *Relations entre la radioactivité, la température et la sulfuration des sources de Bagnères-de-Luchon. Hypothèse explicative.* Note de M. **Adolphe Lepape**, présentée par M. Ch. Moureu.

1. Au cours de recherches poursuivies à la station même (août-septembre 1920 et 1922) nous avons mesuré la température, la sulfuration et la radioactivité d'un certain nombre des sources de Bagnères-de-Luchon, choisies dans les différents groupes géologiques ou thérapeutiques.

Nous rassemblons dans le Tableau suivant les résultats obtenus (9 sources du Nord et 20 sources du Sud). Les données relatives à la radioactivité sont, pour la plupart, empruntées à nos publications antérieures (¹). Quant à la sulfuration, nous l'avons déterminée par le procédé iodométrique classique, en opérant sur de l'eau aspirée au fond du griffon. Ce que l'on mesure ainsi est le pouvoir réducteur global de l'eau minérale vis-à-vis de l'iode libre, nous l'exprimons en milligrammes de soufre total par litre. Dans chaque groupe, les sources sont rangées par ordre de radioactivités décroissantes, et pour chacune d'elles, nous indiquons la nature géologique du gisement : schistes (Sh.) ou Granit (Gr.) :

I. Sources du Nord.

Sources.	Température.		Sulfuration (mg. S total par litre).		Em. Ra., en 10^{-9} curie par litre d'eau à l'émergence.	
	1920.	1922.	1920.	1922.	1920.	1922.
Humages	»	39°,4	»	13,5	»	7,0
Ferras nouvelle (Gr.)	48°,5	46,5	»	16,3	5,9	»
Ferras ancienne (Gr.)	50,5	49,1	»	23,9	3,6	»
Enceinte (Gr.)	»	53,8	»	30,0	»	2,8
Blanche (Gr.)	57,1	53,5	»	27,8	1,3	»
Bayen (Sh.)	63,6	63,0	»	30,9	0,85	»
Richard nouvelle (Sh.)	»	53,1	»	26,3	»	0,7
Grotte supérieure (Sh.)	»	58,0	»	26,8	»	0,6
Étuves (Sh.)	»	57,8	»	25,1	»	0,4

II. Sources du Sud. — 1. *Groupe des Tièdes du Sud.*

Lepape (Gr.)	29,3	29,4	0,6?	néant	41,5	39,2
Tiède nº 1 (Gr.)	32,2	31,5	»	0,85	19,0	»

(¹) A. Lepape, *Comptes rendus*, t. 171, 1920, p. 731 ; t. 176, 1923, p. 1702.

I. Sources du Nord (*suite*).

Sources.	Température. 1920.	Température. 1922.	Sulfuration (mg. S total par litre). 1920.	Sulfuration (mg. S total par litre). 1922.	Em. Ra., en 10^{-9} curie par litre d'eau à l'émergence. 1920.	Em. Ra., en 10^{-9} curie par litre d'eau à l'émergence. 1922.
2. Groupe Bosquet.						
Bosquet n° 4 (Gr.)	34,2	34,9	14,1	14,1	27,4	»
» n° 5 (Gr.)	35,5	35,1	30,9	25,0	22,45	»
» n° 3 (Sh.)	40	39,1	21,3	18,6	9,6	»
» n° 7 (Sh.)	39,5	39,5	17,8	17,8	7,9	»
3. Groupes Bordeu et du Pré.						
Bosquet n° 8 (Gr.)	35,5	34,8	2,95	1,75	24,3	26,0
Bordeu n° 6 (Gr.)	39,4	39,5	25,0	22,1	26,2	20,4
» n° 4 (Gr.)	41,3	41,0	16,7	15,9	19,8	»
» n° 3 (Gr.)	41,3	37,2	»	3,8	19,3	»
» n° 1 (Gr.)	44,0	43,9	5,5	5,5	18,9	16,6
» n° 7 (Gr.)	46,1	44,2	24,8	29,1	15,9	»
» n° 5 (Gr.)	38,3	38,1	»	24,7	15,1	»
» n° 2 (Gr.)	47,2	47,2	13,4	13,5	12,2	11,5
Saule n° 1 (Gr.)	51,5	51,2	»	25,0	10,8	»
Pré n° 3 (Gr.)	43	42,5	»	30,8	10,3	»
Pré n° 2 (Gr.)	50,5	50,5	»	29,4	10,2	»
Bordeu n° 12 (Gr.)	55,1	51,6	»	29,0	10,1	»
Saule n° 2 (Gr.)	»	56,3	»	28,0	»	6,3
Pré n° 1 (Gr.)	60	60,3	»	32,0	»	4,85

2. Voici quelques-unes des remarques auxquelles l'examen d'ensemble de ce Tableau conduit immédiatement :

1° Les sources qui émergent des schistes sont notablement moins radioactives que celles qui naissent dans le granit, fait que l'on observe très généralement;

2° Sauf rares exceptions, les sources sont d'autant plus radioactives que leur température est moins élevée;

3° La sulfuration croît généralement avec la température;

4° Pour la plupart des sources (les 9 sources du Nord et 12 sources du Sud), *la radioactivité varie en sens inverse de la température et de la sulfuration;*

5° Pour les autres sources étudiées : Bosquet, nos 3, 4, 5 et 7, Bordeu, nos 4, 5, 6 et 7, la radioactivité semble aussi varier en sens inverse de la température, mais dans le même sens que la sulfuration.

3. L'observation directe des faits établit qu'il existe à Bagnères-de-Luchon deux espèces d'eaux minérales très différentes : 1° *des eaux profondes, à thermalité et à sulfuration élevées et à radioactivité sensiblement nulle* (source-type : Bayen); 2° *des eaux superficielles, froides ou tièdes, non sulfurées, mais très radioactives et qu'on ne rencontre que dans le terrain eruptif* (source-type : Lepape).

Les remarques précédentes conduisent à admettre que la plupart des eaux intermédiaires sont formées par des mélanges, en proportions diverses, de ces deux types extrêmes, la possibilité du mélange étant conditionnée par la nature du terrain. C'est ainsi que l'imperméabilité des bancs de schistes, en préservant de l'accès des eaux superficielles très radioactives, les eaux profondes très sulfurées, permet à celles-ci de jaillir sensiblement pures aux sources qui émergent des schistes. Les fissures du granit, au contraire, livrent passage aux deux espèces d'eaux et de là naissent les sources à gamme très étendue de température, de sulfuration et de radioactivité que l'on rencontre dans les galeries des sources du Sud, creusées dans cette roche.

Aux quelques sources à thermalité moyenne et à sulfuration et radioactivité élevées (voir ci-dessus, 5°), l'hypothèse précédente ne semble pas devoir s'appliquer et leur origine est probablement différente.

Il est fort rare que l'on puisse mettre ainsi en évidence quelque relation systématique entre la radioactivité et l'une ou plusieurs des autres propriétés de l'eau d'un groupe de sources thermales.

HYDROLOGIE. — *Mesure du degré d'ionisation des eaux minérales.* Note de MM. **Allyre Chassevant** et **Chouchak**, présentée par M. Charles Moureu.

On peut obtenir facilement le taux d'ionisation d'une eau minérale par le calcul, en utilisant :

1° Les résultats de l'analyse quantitative;

2° Ceux de la mesure de résistivité électrique ou de son inverse, la conductibilité électrique.

Ces méthodes de calcul permettent d'utiliser les documents déjà publiés par divers auteurs, de vérifier l'exactitude des mesures effectuées et de comparer entre elles les sources de diverses stations ayant des constitutions analogues.

Il faut calculer les résultats de l'analyse quantitative en ions-grammes par litre, ce qui permet d'obtenir :

1° *Le nombre de chacun des ions*, en divisant le poids de chaque ion par son poids ionique (somme des poids atomiques des corps simples constitutifs de l'ion).

2° Le poids moyen de l'*anion type*, rapport de la somme des anion-grammes à leur nombre a_T.

3° Le poids moyen du *cation type*, rapport de la somme des cations-grammes à leur nombre c_T.

4° Le *poids moléculaire type* de l'eau minérale, somme des poids moyens de l'anion et du cation type,

$$M_T = a_T + c_T.$$

5° La *concentration moléculaire moyenne*, rapport de la somme des poids des ions-grammes au poids moléculaire type

$$C_m = \frac{P_a + P_c}{M_T}.$$

6° Le nombre des équivalents électrolytiques est égal au nombre des ions pour les ions monovalents, au double du nombre des ions pour les ions bivalents, et au triple pour les ions trivalents.

La valeur de la mobilité électrolytique de ces équivalents s'obtient en multipliant leur nombre par leur mobilité spécifique.

La mobilité spécifique de l'équivalent électrolytique moyen type de l'eau minérale, s'obtient en divisant la somme des mobilités des équivalents électrolytiques par leur nombre.

On obtient ainsi :

La mobilité équivalente des ions électronégatifs : l_A;

La mobilité équivalente des ions électropositifs : l_C.

La somme de ces mobilités est la conductivité limite de l'eau minérale, en supposant l'ionisation complète :

$$\Lambda_\infty = l_A + l_C.$$

7° La concentration équivalente électrolytique est la moyenne arithmétique des équivalents électropositifs et des équivalents électronégatifs.

$$\frac{E_A + E_C}{2} = C_{éq}.$$

8° La résistivité électrique spécifique ρ est obtenue expérimentalement suivant la méthode de Kohlrausch.

9° La conductivité équivalente de l'eau minérale est égale à

$$\Lambda = \frac{1000}{\rho . C_{\text{éq.}}}.$$

Le taux ou *degré d'ionisation* est égal au rapport de la conductivité équivalente et de la conductivité limite :

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} = \alpha.$$

Ce coefficient α permet de calculer le facteur de Van't Hoff et d'obtenir par calcul le point cryoscopique; en appliquant la formule de Raoult, ce coefficient permet aussi de calculer le point ébullioscopique et la pression osmotique.

Ce qui permet de vérifier mutuellement l'exactitude de ces diverses mesures expérimentales.

Exemple :

Eau de Vichy Célestins (analyse quantitative faite par M. Hanriot).

Ions.	Poids.	Nombre.	Eq. électrolytiques.		Mobilité.
Anions.					
HCO^3	3,382	0,0554	0,0554	69	3,822
Cl	0,2565	0,00725	0,00725	65,44	0,474
SO^4	0,1634	0,0017	0,0034	68,7	0,233
SiO^3	0,037	0,0005			
	3,8389	0,06485	0,06605		4,530

$a_T = 59,20, \quad l_A = 68,59.$

Cations.	Poids.	Nombre.	Eq. électrolytiques.		Mobilité.
Na	1,2935	0,0560	0,0560	43,55	2,439
K	0,0897	0,0023	0,0023	64,67	0,148
Li	0,0020	0,0003	0,0003	33,44	0,010
Mg	0,0080	0,0003	0,0006	46,1	0,027
Ca	0,1481	0,0037	0,0074	52,06	0,385
	1,5587	0,0632	0,0666		3,009
H		0,554			
		0,1186			

$c_T = 24,67, \quad l_C = 45,18.$

Conductibilité limite : $113,77 = \Lambda_\infty$.
Poids moléculaire type $83,87 = M_T$.
Concentration moléculaire moyenne $C_m = 0,06435$.
Concentration équivalente $C_{\text{éq.}} = 0,0663$.
Nombre des ions produits par la dissociation totale de la molécule moyenne $k = 2,85$.

Auteurs.	Résistivité électrique.	Conductibilité équivalente.	Taux d'ionisation pour 100.
Chassevant et Poirot-Delpech...	264	57,13	50,22
Francina....................	229,9	66,76	57,8
Viallier-Raynard.............	218	69,18	60,82

Le taux de l'ionisation varie de 60,82 à 50,22 pour 100.

L'un de nous a démontré antérieurement (¹) que la résistivité électrique augmente dans les eaux après leur émergence, pour atteindre un équilibre de stabilisation.

Les mesures de MM. Chassevant et Poirot-Delpech ont été faites sur les eaux transportées, celles de Viallier-Raynard sur les eaux à la station même.

MÉTÉOROLOGIE. — *Sur la prévision locale du temps.*

Note de M. DE MONTESSUS DE BALLORE, présentée par M. Bigourdan.

M. Besson a eu l'obligeance de me communiquer la minute de son travail sur la prévision du temps (²) : cela m'a permis de développer l'application de la probabilité renforcée à ce problème et de résoudre une question qui me paraissait douteuse.

I. L'étude des Tableaux à double entrée : pression et variation de pression, pression et direction du vent, direction du vent et variation barométrique, température et nébulosité, pression et nébulosité, variation de pression et nébulosité, direction et vitesse du vent, où les δ sont, en moyenne :

$$-0{,}03;\quad -0{,}04;\quad -0{,}025;\quad -0{,}05;\quad -0{,}01;\quad -0{,}04;\quad -0{,}001,$$

montre que la pression, la variation de pression, etc. dépendent pour les $\frac{9}{10}$ (autant qu'on puisse le chiffrer) d'un même phénomène initial et pour $\frac{1}{10}$ de phénomènes secondaires. Il y a peut-être exception pour : direction du vent et vitesse du vent, où la moyenne du δ tombe à 0,001. Je n'avais pu me prononcer à ce sujet.

II. Contrairement à une opinion courante, la hauteur barométrique prévaut — dans les limites des statistiques de M. Besson — sur la variation de pression, comme indice de prévision du temps.

(¹) ALLYRE CHASSEVANT, *Modification de l'ionisation des eaux minérales au sortir des Griffons* (*Ann. Soc. Hydrologie*, t. 61, p. 24, Paris 1919).

(²) *Comptes rendus*, t. 176, 1923, p. 1640.

III. La probabilité renforcée s'applique aux Tableaux à double entrée, à triple entrée; on peut aussi concevoir un artifice simple permettant de vérifier qu'elle s'applique aux Tableaux à quatre dimensions. Elle résout donc, dans les cas étudiés, et certainement dans des cas beaucoup plus étendus, touchant à toutes les sciences expérimentales (Météorologie, Médecine par exemple), le problème de la composition des probabilités simples.

IV. *Au point de vue de la prévision locale du temps*, l'application du principe de la probabilité renforcée montre que le meilleur élément de prévision est la direction du vent; viennent ensuite, par ordre d'importance décroissante : la hauteur barométrique, la vitesse du vent, la variation de pression, la nébulosité.

Pour fixer les idées, posons les conditions assez sévères que voici : selon que la probabilité de pluie sera plus grande que 0,90; comprise entre 0,81 et 0,90; entre 0,71 et 0,80; entre 0,61 et 0,70; 0,40 et 0,60; 0,30 et 0,39; 0,20 et 0,29; 0,10 et 0,19; inférieure à 0,10, — on annoncera : PLUIE, *pluie*, pluie, pluie (?), douteux, beau (?), *beau*, BEAU.

Eh bien, voici ce que permettent d'annoncer les probabilités simples, doubles, quadruples, ces dernières grâce à la probabilité renforcée, et toujours, répétons-le, dans la limite des 21 hivers, à Paris (décembre, janvier, février) sur lesquels portent les statistiques de M. Besson :

On annoncera :	I.		II.		III.		IV.	
PLUIE dans.....	»	des cas	»	des cas	»	des cas	0,15	des cas
Pluie dans.....	0,01	»	»	»	0,16	»	0,15	»
Pluie dans.....	0,12	»	0,09	»	»	»	0,07	»
Pluie (?) dans..	0,01	»	0,08	»	0,17	»	0,08	»
Douteux dans..	0,54	»	0,34	»	0,20	»	0,05	»
Beau (?) dans...	0,20	»	0,17	»	0,14	»	0,08	»
Beau dans......	0,01	»	0,21	»	0,16	»	0,07	»
Beau dans.....	0,11	»	0,01	»	0,17	»	0,15	»
BEAU dans......	»	»	»	»	»	»	0,15	»

I. D'après la hauteur barométrique seule. — II. D'après la direction du vent seule. — III. D'après la direction du vent et la hauteur barométrique. — IV. D'après la direction du vent, la hauteur barométrique, la vitesse du vent et la variation de pression ([1]).

([1]) Chiffre estimé, le Tableau expérimental à quatre entrées n'ayant pas encore été construit.

On remarquera principalement que la proportion des cas « douteux » diminue constamment d'une colonne à l'autre.

Il se pourrait que l'adjonction d'un cinquième élément, en dehors de la température et de la nébulosité, qui sont à peu près inopérants, fasse passer l'ensemble PLUIE, *pluie*, *beau*, BEAU (qui de la colonne I à la colonne IV est amené progressivement de 0,12 à 0,60) à 0,80. Si ce résultat était obtenu, la prévision *locale* deviendrait très bonne.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'adaptation des plantes à la durée de la période claire de la journée.* Note (1) de M. V. **Lubimenko** et M^lle O. **Szegloff**, présentée par M. Molliard.

On sait que le travail photochlorophyllien chez les plantes vertes est limité par la durée de la période claire de la journée.

Nous avons entrepris des recherches pour savoir s'il n'existe pas une adaptation chez les plantes de diverses latitudes géographiques à la durée de la période claire de la journée, une adaptation par rapport à la photosynthèse.

Notre but dans la première série d'expériences a été de déterminer l'influence que peut avoir le raccourcissement de la période claire de la journée sur la croissance et la production de la substance sèche chez les différentes espèces.

Dans ce but les plantules de *Phaseolus vulgaris*, d'*Hordeum vulgare* et de *Sinapis alba* ont été plantées dans des pots ordinaires et divisées en cinq lots.

Le premier lot a servi pour le contrôle; la durée de la période claire de la journée pour ce lot au cours de l'expérience variait de 12 à 16 heures, ce qui donnait comme durée moyenne 14 heures de la période claire.

Le second lot a été exposé à la lumière du jour de 7^h du matin à 5^h du soir; pour ce lot la durée de la période claire a été égale à 10 heures. Pendant 14 heures par jour les plantes de ce lot se trouvaient dans la chambre noire.

Pour les autres lots la durée des périodes claires a été égale respectivement à 8, 6 4 heures par jour, divisées en deux moitiés égales, avant et après midi.

La durée des nuits, pour les divers lots des plantes, a été respectivement égale à 10, 14, 16, 18 et 20 heures. L'expérience a duré du 1^er août au 20 septembre.

L'expérience terminée, les plantes ont été enlevées des pots et soumises à une analyse détaillée.

---

(1) Séance du 18 juin 1923.

Contrairement à ce qu'on aurait pu supposer, la longueur de la tige diminue avec la prolongation de la durée de la période obscure. Chez l'*Hordeum*, ainsi que chez le *Sinapis*, la tige portant des fleurs ne s'est développée que chez les plantes de contrôle.

Le nombre total des feuilles pour une plante atteint son maximum à une durée de 8 à 10 heures de la période claire. Il est intéressaut aussi de constater que la surface d'un seule feuille atteint son maximum à la même durée de la période claire.

L'*Hordeum* et le *Sinapis* n'ont donné de fleurs que chez les exemplaires témoins; on peut donc les considérer comme des espèces d'une longue période claire de la journée dans le sens de M. Garner et M. Allard. Au contraire, le *Phaseolus* a donné des fleurs dans tous les lots, la différence entre les divers lots ne se manifestant que par le nombre des fleurs.

Voici les chiffres montrant le nombre moyen des fleurs pour une plante :

	Durée de la période claire.				
	14^h.	10^h.	8^h.	6^h.	4^h.
Nombre de fleurs pour 100..........	100	211	190	100	11

Le *Phaseolus vulgaris* appartient donc à la catégorie des espèces adaptées à la courte période claire de la journée. Une différence très marquée entre les espèces étudiées a été constatée aussi dans la production de la substance sèche. Nous donnons ci-dessous le poids sec moyen d'une seule plante suivant la durée de la période claire.

	Durée de la période claire.				
	14^h.	10^h.	8^h.	6^h.	4^h.
Poids sec d'une plante, pour 100 :					
Phaseolus..................	100	153	138	76	20
Hordeum..................	100	84	66	40	11
Sinapis..................	100	65	53	24	2,4

On voit par ces chiffres qu'il existe pour le *Phaseolus vulgaris* une longueur optima de la période claire égale à 10^h; une période plus longue retarde le travail photochlorophyllien. Chez les deux autres espèces, au contraire, la prolongation de la période claire jusqu'à 14^h augmente la production de la substance sèche.

Au point de vue physiologique il était intéressant de déterminer l'énergie de la production de la substance sèche pour l'unité du poids sec des feuilles.

Dans le Tableau suivant nous donnons en grammes la quantité de substance sèche produite par 1^g du poids sec des feuilles au cours d'une

heure de la période claire de l'expérience, c'est-à-dire pendant 50 heures d'éclairement.

	Durée de la période claire.				
	14h.	10h.	8h.	6h.	4h.
Phaseolus	0,24	0,38	0,44	0,54	0,53
Hordeum	0,32	0,25	0,27	0,34	0,38
Sinapis	0,27	0,17	0,24	0,26	0,29

Ces chiffres nous montrent que l'énergie du travail photochlorophyllien chez le *Phaseolus* s'accroît considérablement avec le raccourcissement de la période claire. Le même phénomène se manifeste chez l'*Hordeum* et le *Sinapis* mais seulement pour les plantes qui n'ont pas fleuri; la floraison chez ces deux espèces provoque uue augmentation sensible dans la photosynthèse.

Pour se rendre compte, dans ce cas, de l'influence probable de la concentration de la chlorophylle, nous avons déterminé par notre méthode spectrocolorimétrique la quantité de pigment dans les feuilles de *Phaseolus* et d'*Hordeum*.

Dans le Tableau suivant nous donnons la quantité relative de chlorophylle pour l'unité du poids des feuilles ainsi que la quantité de la substance sèche rapportée à l'unité du poids de pigment pour 1 heure claire, c'est-à-dire pour 50 heures d'éclairement.

	Durée de la période claire.				
	14h.	10h.	8h.	6h.	4h.
Quantité de chlorophylle, pour 100 :					
Phaseolus	100	91	102	83	58
Hordeum	100	68	87	75	40
Quantité de la substance sèche, pour 100 :					
Phaseolus	100	176	186	260	440
Hordeum	100	115	100	127	300

On voit par ces chiffres que la concentration de la chlorophylle diminue considérablement surtout à une durée très courte de la période claire; mais, l'énergie assimilatrice, rapportée à l'unité du poids de pigment, atteint son maximum précisément à cette même durée.

De toutes les données de l'expérience on peut tirer les conclusions suivantes :

1° Les plantes vertes montrent une adaptation spécifique à la durée de la période claire de la journée;

2° Cette adaptation se manifeste non seulement dans la marche générale

du développement, mais aussi dans le développement relatif des principaux organes de la plante, ainsi que dans la production de la substance sèche ;

3° C'est seulement à une durée optima de la période claire que la plante atteint le développement le plus fort dans toutes ces parties et produit une quantité maxima de la substance sèche ;

4° La lumière, servant de force motrice dans la photosynthèse, retarde en même temps d'autres réactions chimiques, nécessaires à l'utilisation des substances hydrocarbonées, accumulées dans le tissu de la feuille. C'est pourquoi l'énergie assimilatrice, exprimée par la production de la substance sèche et calculée pour l'unité de poids sec des feuilles ou pour l'unité de la chlorophylle, s'accroît quand la durée de la période claire diminue ;

5° Il est très probable que la variabilité de l'éclairement naturel qui existe dans les régions de différentes latitudes du globe pendant la saison de végétation est la cause directe de l'adaptation des plantes à la durée de la période claire de la journée.

PHYSIOLOGIE. — *Hémodynamométrie veineuse. Hémodynamométrie cardiaque.* Note de **Louis Desliens**, présentée par M. Henneguy.

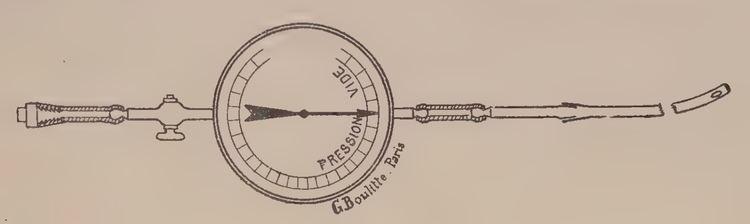
L'hémodynamomètre que nous avons décrit précédemment se prête aussi bien à l'étude précise de la pression du sang dans les veines et dans les cavités du cœur qu'à l'étude de la pression du sang dans les artères.

1° *Hémodynamométrie veineuse.* — Rien n'est plus facile pour déterminer la valeur de la pression dans une veine ou suivre ses variations que de ponctionner le vaisseau à l'aide d'une aiguille exploratrice ou d'un fin trocart et de le mettre en communication avec notre hémodynamomètre.

Pour les fortes pressions veineuses, nous utilisons volontiers le même hémodynamomètre que pour la pression artérielle, gradué en centimètres de mercure. Mais pour les pressions veineuses faibles ou négatives ou pour la recherche des petites oscillations de pression, nous utilisons de préférence un hémodynamomètre à vide et pression gradué en centimètres d'eau.

2° *Exploration courante du cœur et des vaisseaux profonds.* — Notre hémodynamomètre s'applique fort bien et très fructueusement à l'exploration des parties profondes de l'appareil circulatoire, surtout chez les grands animaux. Adaptons à l'extrémité inférieure de l'hémodynamomètre artériel ou veineux une longue sonde en toile gommée, creuse, flexible, dépourvue d'élasticité, présentant plusieurs ouvertures à son extrémité libre (identique aux sondes

urétérales utilisées chez l'homme); remplissons de liquide l'appareil et la sonde; implantons un trocart de haut en bas à travers la peau dans la veine jugulaire; introduisons dans la canule du trocart la sonde qui prolonge l'hémodynamomètre. Dès que l'extrémité de la sonde pénètre dans la veine, la flèche manométrique donne la valeur de la pression veineuse et indique ses variations.



Faisons glisser la sonde; l'exploration porte bientôt sur la veine cave antérieure. Plongeons la sonde un peu plus profondément, elle pénètre dans l'oreillette droite; l'instrument donne alors la mesure exacte de la pression auriculaire et de ses variations. Continuons à pousser la sonde un peu plus loin, son extrémité franchit sans difficulté l'orifice auriculo-ventriculaire, entre dans le ventricule; subitement les oscillations de la flèche manométrique deviennent plus brusques et de plus grande amplitude; elles font voir la forme de la pulsation ventriculaire. Ce sont les phénomènes de la petite circulation qui deviennent accessibles cinématiquement et dynamiquement.

Nous avons même réussi, en poussant notre sonde encore plus avant, à lui faire franchir l'orifice pulmonaire. Cette fois c'est au sein de la petite circulation même que plonge notre sonde investigatrice.

Au lieu d'une sonde très flexible, si nous introduisons dans la jugulaire une longue sonde un peu plus rigide, nous pouvons passer de la veine cave antérieure dans la veine cave postérieure et explorer ce dernier vaisseau jusqu'aux veines iliaques.

Même l'aorte postérieure est explorable dans des circonstances courantes. A l'occasion de l'amputation de la queue, qu'on pratique sur presque tous les chevaux, l'artère coccygienne médiane, béante, laisse échapper un gros jet sanguin. Il est facile d'introduire dans cette artère la canule d'un petit trocart et d'appliquer l'hémodynamomètre pour l'étude de la pression dans ce vaisseau ; ou bien on peut introduire l'extrémité d'une sonde relativement fine et longue, en relation avec l'hémodynamomètre ; en poussant la sonde, son extrémité parcourt successivement les artères coccygienne médiane, sous sacrée iliaque interne, gagne l'aorte postérieure.

Qu'il s'agisse de notre méthode hémodynamométrique appliquée aux artères (carotides) ou aux veines superficielles, ou de nos procédés d'exploration des gros troncs veineux et des cavités droites du cœur, nous ne portons aucun dommage aux animaux en observation. L'introduction de nos sondes dans la veine jugulaire ne nécessite pour toute mutilation que la simple piqûre d'un trocart ordinaire. Nous ne pouvons ainsi aborder l'étude dynamique des phénomènes cardiaques avec un matériel incomparablement plus simple et d'une façon beaucoup plus courante et aussi plus exacte qu'on ne saurait le faire à l'aide de sondes cardiographiques que Chauveau et Marey utilisèrent dans leurs mémorables expériences.

Sur des animaux d'expérience seulement, après dissection de la carotide, nous pouvons explorer le ventricule gauche ; la sonde glisse dans le tronc céphalique, dans l'aorte antérieure, puis gagne volontiers l'orifice aortique plutôt que l'aorte postérieure, se heurte aux valvules sigmoïdes, mais après quelques tâtonnements elle franchit le barrage valvulaire au moment d'une systole du ventricule.

PHYSIOLOGIE. — *Sur l'origine des accidents provoqués chez l'homme par les fortes dépressions atmosphériques et sur la protection de l'aviateur contre les troubles d'ordre anoxhémique.* Note de M. J. **Beyne**, transmise par M. Charles Richet.

L'avion peut, actuellement, évoluer à des altitudes telles que la protection du pilote contre les effets de la dépression atmosphérique devient une nécessité primordiale. Aux accidents d'ordre anoxhémique, on peut parer d'une façon efficace par l'emploi d'appareils à inhalation d'oxygène, mais encore faut-il que ceux-ci soient, à la fois, bien construits et rationnellement réglés.

Nous avons cru pouvoir proposer [1], comme base physiologique du réglage en fonction de l'altitude des appareils inhalateurs d'oxygène, une formule à laquelle nous étions conduit par les données classiques de la physiologie et par des recherches expérimentales personnelles. Nous avons estimé, en effet, que les échanges respiratoires conserveraient, chez l'homme, un taux normal si, à chaque altitude envisagée, on rétablissait, dans l'air inspiré,

---

[1] *Contribution à l'étude des bases physiologiques en réglage des appareils à inhalation d'oxygène en altitude* (*Archives de Médecine et de Pharmacie militaires*, t. 77, n° 2, août 1922).

une tension partielle d'oxygène équivalente à 21 pour 100 d'atmosphère, c'est-à-dire à celle qui existe au niveau de la mer; d'autre part nous avons montré que, durant l'inspiration, le débit aérien présente, à une certaine phase, une valeur maximum qui correspond, chez l'homme normal, au repos, à 400^{cm^3} d'air par seconde. Partant de ces données, nous avons déterminé les quantités de gaz qu'un distributeur d'oxygène doit, dans l'unité de temps, déverser dans le courant d'air inspiré, pour y maintenir, à toutes les altitudes, une tension partielle d'oxygène au moins égale à 21 pour 100 d'atmosphère.

Ces quantités, qu'exprimerait graphiquement une courbe sensiblement parabolique, représentent en chiffres ronds :

A l'altitude de	3000^m	108^l	par heure
»	4000	135	»
»	5000	159	»
»	6000	178	»
»	7000	197	»
»	8000	212	»
»	9000	225	»
»	10000	236	»

Soumis au contrôle expérimental, en caisson à dépression atmosphérique, ces débits d'oxygène paraissent satisfaire entièrement aux besoins organiques de l'homme au repos. Et cependant, dans quelques cas rares, on observe, à des dépressions correspondant aux altitudes supérieures à 8000^m, surtout si ces dépressions varient avec rapidité, des accidents nets : vertige brusque, troubles vaso-moteurs importants, parfois syncope.

La production de ces accidents, malgré l'inhalation de quantités d'oxygène qui, théoriquement, paraissent suffisantes, doit-elle être imputée à une insuffisance d'oxygène, ou relève-t-elle d'autres facteurs que fait intervenir la mise en dépression de l'organisme?

D'aucuns, considérant comme sans influence les effets mécaniques de la dépression, se rallient à la première hypothèse. Nous avons été orienté vers la seconde par l'expérience suivante :

Nous avions soumis, en caisson, à une dépression atmosphérique progressive, un pilote sain et très vigoureux, pour apprécier la limite dans laquelle il pouvait tenter, en avion, une épreuve de record d'altitude. L'inhalateur dont il était muni ne fournissait pas exactement les quantités d'oxygène précitées, mais avait été réglé de telle sorte que le débit d'oxygène, un peu inférieur à nos chiffres au-dessous de 10000^m, leur devienne nettement

supérieur au-dessus de cette altitude et atteigne 270 litres-heure à 11000^{m}.

Le sujet ayant eu une syncope brusque à 11200^{m}, c'est-à-dire à un régime où, dans l'air de son inspiration, l'inhalateur rétablissait une *tension partielle d'oxygène supérieure à celle de l'altitude zéro*, nous avons rapidement diminué la dépression. Le sujet a entièrement repris ses sens à la dépression correspondant à 7500^{m}; or, à ce moment-là, la tension partielle d'oxygène que rétablissait l'inhalateur dans l'air inspiré était *nettement inférieure à celle de l'altitude zéro*.

En conséquence, le rôle primordial dans la genèse de cet accident nous a paru joué, non par l'anoxhémie, mais par d'autres facteurs, d'ordre mécanique en particulier. Et nous avons recherché alors si, lorsque ces facteurs étaient éliminés, les taux d'oxygène que nous proposions correspondaient, quel que fût le déficit de l'oxygène atmosphérique, aux besoins de l'organisme humain.

Le calcul que nous avions utilisé pour nos évaluations théoriques ([1]) indique que, pour une atmosphère qui serait totalement dépourvue d'oxygène, il suffirait, pour maintenir chez l'homme des échanges respiratoires normaux, de faire arriver dans le masque respiratoire un courant d'oxygène de 302^{l},4 à l'heure, soit sensiblement 5^{l} par minute.

Maintenant des hommes à la pression atmosphérique de l'altitude de Paris, nous les avons fait respirer dans une atmosphère d'azote pur par l'intermédiaire d'un masque muni de soupapes de Tissot, masque dans lequel arrivait un courant, régulier et continu, de 5^{l} d'oxygène par minute. Les résultats ont été constants : les sujets en expérience, même ceux de grande taille, n'ont éprouvé aucun malaise; à certains nous avons même pu faire exécuter sans gêne un travail musculaire de 30^{kgm} par minute pendant plusieurs minutes. Enfin, dans un groupe d'expériences, nous avons pu réduire le débit d'oxygène à 3^{l},5 par minute, c'est-à-dire à un taux ne rétablissant plus dans l'air inspiré que la tension partielle d'oxygène qui se rencontre à 3000^{m}, altitude encore supportée sans accidents par la plupart des hommes.

L'ensemble de ces constatations semble pouvoir nous permettre les conclusions suivantes :

1° Chez l'homme, en dépression atmosphérique, un taux sensiblement normal d'échanges respiratoires peut être maintenu par l'emploi d'appareils à inhalation d'oxygène dont le débit rétablit dans le courant d'air

---

([1]) *Loc. cit.*

inspiré, à toutes ses phases, une tension partielle d'oxygène voisine de 21 pour 100 d'atmosphère.

2° Les accidents observés chez l'homme soumis à une dépression atmosphérique importante et variable relèvent, pour une part, de l'anoxhémie; mais lorsque les besoins d'oxygène de l'organisme sont satisfaits il peut néanmoins persister ou apparaître des troubles imputables à d'autres facteurs. Parmi ces derniers la part qui revient à l'acapnie de Mosso et à des phénomènes vaso-moteurs spéciaux demeure à déterminer et ce point fait l'objet de nos recherches actuelles.

ÉNERGÉTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Organisation du travail à la pelle.* Note de M. **Jules Amar**, transmise par M. Charpy.

Nous avons étudié, suivant notre méthode physiologique, les conditions du *travail à la pelle*, afin de déterminer les facteurs du meilleur rendement, sans surmenage.

On a, par conséquent, varié la vitesse du travail, le poids de terre enlevée, les intervalles de repos et d'activité, et, dans chaque cas, l'on a évalué en regard la *dépense d'énergie.* Cette dépense se déduit de la quantité d'oxygène consommé. Enfin, l'enregistrement des respirations dénonce les signes du surmenage ou même de grande fatigue.

D'autre part, notre *pelle dynamographique* fournit la valeur des efforts nécessaires pour enfoncer l'outil dans le tas de sable ou de cailloux, le mouvoir, le soulever à différents niveaux. Et des photographies instantanées fixent les attitudes du corps les plus favorables au travail (1).

I. Le problème du *pelletage* fut analysé par Taylor selon sa méthode connue : employer diverses pelles et pelletées jusqu'à trouver celles qui assurent le meilleur rendement. Cela suppose, évidemment, *l'égalité de fatigue;* on pourrait dire alors que telle pelletée accroît le rendement, sans augmenter la fatigue dans la même proportion. Mais, tandis que la mesure de l'énergie dépensée et les indices respiratoires nous donnent, à nous, cette base scientifique, on la cherche vainement dans Taylor. Ou plutôt, la voici : « Il faut, dit-il aux ouvriers, qu'à la fin du jour vous ne vous sentiez pas exténués, mais que vous soyez néanmoins contents de vous reposer. Dès que vous sentez que vous allez dépasser la limite de votre

(1) Consulter, pour les développements, notre *Moteur humain*, 2e édition, Dunod; Paris, 1923 (p. 609 à 626).

endurance, ralentissez. » Ce critérium, fait de confiance et d'à peu près, ne suffit pas à la science. Et là vraiment est le caractère incomplet, empirique du Taylorisme.

II. Nous avons donc repris, dans plusieurs chantiers parisiens, l'analyse du pelletage.

Le sable est mis en tas à l'air libre. L'ouvrier charge la brouette en se servant d'une pelle 6 *points*, ayant $0^m,36$ de large et $0^m,32$ de long. Le chargement exige 10 à 11 pelletées de 10^{kg} chacune, à raison de 4,3 secondes par pelletées. Ainsi, une brouette de 71^l se trouvait prête en 2 minutes environ, vu que l'ouvrier se reposait 1 minute après 7 pelletées successives.

Guidé constamment par les mesures de fatigue, j'ai pu faire charger la brouette d'un seul trait, à raison de 2,5 secondes seulement la pelletée, et 1 minute de repos par brouettée. Dans ce but, le travailleur, choisi de préférence parmi les grandes tailles, exécute ce *pelletage horizontal* en tenant son outil incliné sur l'axe vertical du corps d'environ 110° (mesurés sur instantanés); le manche coupe cet axe à hauteur de la ceinture. Le bras le plus fort, généralement le gauche (ces terrassiers comptant de nombreux gauchers et ambidextres), est du côté du fer, et s'écarte peu du corps, la main à $0^m,60$ du bout du manche; l'autre bras appuie sur ce bout comme par un jeu de levier. En général, le poids du corps intervient pour enfoncer l'outil, d'où l'avantage d'une attitude qui porte le centre de gravité de l'homme légèrement en avant. Et cela est très profitable aussi à la respiration qui s'amplifie par le jeu thoracique seul.

En disposant une planche dure et élastique sous les pieds de l'ouvrier, et dans le cas d'un adulte fort, on arrive à charger deux brouettes à la suite, ne prenant de repos qu'après; il sera de 90 secondes. En moyenne, le bon rendement est assuré par le travail d'une équipe où deux chargeurs disposent de quatre brouetteurs. Alors on compte 20 pelletées en 50 et 90 secondes de repos, 12 brouettes donnant droit à 6 minutes de repos *complet*, assis ou couché, soit 36 brouettes à l'heure. *En 8 heures*, temps qu'il ne faut pas dépasser, le chargement total sera de 20 à 21^{m^3} de sable. Et nulle trace de surmenage ne sera observée. La dépense d'énergie stricte s'élève à peine à 1800^{cal}, s'ajoutant à la dépense de repos, soit un ensemble journalier de 4000^{cal}; le *travail mécanique* effectué ne dépasse jamais $140\,000^{kgm}$.

III. Sur l'un des chantiers observés, nous avons pu faire charger des cailloux à la vitesse d'une pelletée en 3 secondes, et 14 pelletées par brouette sans arrêt. La moitié du temps sert à enfoncer l'outil sous le tas

et le charger, l'autre moitié à le vider dans la brouette et à le ramener sous le tas.

Lorsqu'on emploie des tombereaux, et que le *pelletage est vertical*, on doit ajouter au temps *d'une opération* 1 seconde de plus, toutes choses restant égales.

Au moyen de la pelle dynamographique, nous constatons que l'effort d'enfoncement de la pelle dans le tas est le plus pénible; il atteint parfois 35^{kg}. Mais l'ouvrier adroit ne dépasse guère 20^{kg}, manœuvrant le fer avec souplesse et rapidité. Il est curieux de noter que le travail à la varlope conduit aux mêmes valeurs à peu près, à la différence des *bois* employés.

Conclusion. — Dans les travaux de terrassements et de construction, plusieurs autres manœuvres intéressantes ont été précisées comme les précédentes (*loc. cit.*); l'*art de bâtir* y gagne entre 50 et 60 pour 100 de rendement, avec un profit certain pour l'hygiène du travail. Il est à souhaiter que ces données scientifiques servent aux ingénieurs préposés à la *reconstruction* des régions libérées.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *L'acide pyruvique est-il l'un des termes de la décomposition du glucose au cours de la glycolyse ?* Note de MM. **L.-J. Simon** et **E. Aubel.**

Les acides pyruvique et lactique occupent dans les processus de transformation du glucose en alcool éthylique une place importante. Les relations étroites entre les deux acides ont été bien établies: depuis longtemps l'acide lactique a été séparé au cours de la fermentation alcoolique; Fernbach et Schœn ont isolé l'acide pyruvique que Neuberg avait montré être le précurseur de l'acétaldéhyde elle-même transformée par le processus de dismutation (oxydation-réduction) en alcool éthylique et acide acétique; l'acide lactique peut être oxydé par les micro-organismes en acide pyruvique (Mazé, Mazé et Ruot), les éthers lactiques sont oxydés directement par l'oxygène ou par l'air en acide pyruvique (L.-J. Simon), le lactate de chaux peut être fermenté par certaines levures avec production, entre autres, d'acide pyruvique et d'alcool (Kaiser), l'acide pyruvique peut être réduit et transformé en acide lactique par certains microbes (Aubel). Par ailleurs, il y a bien des points communs entre les processus de dégradation des hydrates de carbone dans les organismes supérieurs, où l'on a isolé l'alcool éthy-

lique et plus récemment l'acétaldéhyde, et la fermentation alcoolique. Au cours de la glycolyse, le glucose se transforme quantitativement en acide lactique (Friès, Slosse, Kondo, Kraske, Von Norden, Levene et Meyer, etc.). Tenter de rechercher l'acide pyruvique dans le sang semblait donc indiqué. Cette recherche, en outre, avait à nos yeux un autre intérêt : on sait, à la suite des travaux de l'école d'Embden, que l'acide pyruvique donne, à la perfusion du foie, de l'acide lactique; mais la transformation inverse de l'hydroxyacide en acide cétonique n'a jamais été obtenue, et si l'on admet dans le schéma de décomposition du glucose que l'acide lactique précède l'acide pyruvique, c'est sans preuve certaine.

1° *Action du sang sur l'acide pyruvique.* — Il fallait d'abord voir dans quelles limites l'acide pyruvique ajouté au sang disparaissait.

Dans une série de fioles coniques on met 20^{cm^3} d'une solution de pyruvate de soude, 20^{cm^3} de sérum physiologique et 10^{cm^3} de sang total rendu incoagulable par l'oxalate d'NH^3 à 1 pour 1000. On laisse en contact, à 37°, un temps variable et l'on cherche l'acide pyruvique restant. Pour cela, le volume du mélange est complété à 60^{cm^3} avec de l'eau et l'on ajoute 10^{cm^3} d'acide trichloracétique à 20 pour 100. Sur 35^{cm^3} du filtrat correspondant à 10^{cm^3} de solution de pyruvate, on fait la phénylhydrazone qu'on sépare et qu'on évalue par titrimétrie à l'aide de KOH. Voici un exemple des chiffres obtenus :

Temps de contact.	Acide dans 1000^{cm^3}.
	g
Témoin	8,4
30 minutes	8,2
1 heure	8,3
2 »	8,1
24 »	7,8

Il semblerait donc que, au bout de 24 heures, il y a une légère perte. Mais on sait qu'un simple contact avec l'eau des pyruvates alcalins donne des différences du même ordre par suite de la disparition de l'acide :

Départ	10,8
24 heures	10,1

D'ailleurs, cette disparition, qui atteint environ 7 pour 100, n'est pas du tout comparable à la disparition du glucose au cours de la glycolyse où l'on constate des différences de 30 pour 100.

2° *Recherche de l'acide pyruvique dans le sang normal.* — Cette recherche

a été faite par deux méthodes sur le sang du cheval et sur le sang du chien, les animaux étant soit à jeun, soit en pleine digestion.

a. Un litre de sang est mis dans un mélange réfrigérant; on prélève une première fois 200^{cm^3} de liquide surnageant la masse congelée; ces 200^{cm^3} sont soumis de nouveau à l'action du froid; on prélève 50^{cm^3} de ce liquide et l'on continue jusqu'au sixième fractionnement, où il reste 5^{cm^3} de liquide sur lequel on effectue, après défécation par l'acide trichloracétique, la recherche qualitative de l'acide pyruvique à l'aide de la réaction (sensible à 2 pour 1000), décrite par l'un de nous. *Cette recherche a été négative.*

b. On coagule, après acidification par l'acide acétique, un litre de sang par l'alcool à 95°. On laisse en contact 24 heures et l'on sépare le liquide à la trompe. Le filtrat est distillé au bain-marie sous pression réduite jusqu'à résidu à consistance sirupeuse. Le résidu est repris par son volume d'acide trichloracétique à 20 pour 100, et sur le filtrat, quelques centimètres cubes, on recherche l'acide pyruvique. *Cette recherche a été constamment négative* bien que, sur des témoins, l'on puisse par la méthode déceler entre 0,05 et 0,01 d'acide pyruvique pour 1000^{cm^3}.

3° *Recherche de l'acide pyruvique au cours de la glycolyse.* — Du sang rendu incoagulable par le citrate de Na, abandonné sous le toluène 6 heures à l'étuve à 37° et traité ensuite comme ci-dessus, n'a pas montré d'acide pyruvique. Nous avons alors, comme l'ont déjà fait Lépine, Vandeput, Mauriac et Servantie, etc., additionné de glucose du sang rendu incoagulable. Après 6 heures d'étuve, le mélange initial étant à 4,4 pour 100 de glucose, nous avons retrouvé une teneur en glucose de 3,2 pour 100. *La recherche de l'acide pyruvique par extraction à l'alcool a été négative.* Par contre, nous avons pu facilement déceler l'acide lactique par la réaction de Hopkins.

Conclusion. — L'acide pyruvique que l'on ne rencontre pas dans le sang normal des animaux à jeun ou en pleine digestion n'est pas transformé par les éléments du sang. Il ne se produit pas au cours des processus de glycolyse et ne peut par conséquent, dans ce cas, être considéré comme un produit intermédiaire de la décomposition du glucose en acide lactique.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la toxicité d'un polymère de l'acide cyanhydrique.* Note de M. **Ch. Bedel**, présentée par M. Béhal.

Le polymère de l'acide cyanhydrique, répondant à la formule $(HCN)^4$, dont nous avons expérimenté la toxicité, a été extrait d'une azulmine pro-

venant de la transformation spontanée de l'acide cyanhydrique. Nous l'avons purifié d'après la méthode que nous avons indiquée dans une Note précédente [1].

Nous avons choisi le cobaye comme animal d'expérience.

Tout d'abord, nous nous sommes adressé à la méthode des injections hypodermiques. Le produit est très peu soluble dans les dissolvants non toxiques. Nous avons injecté à un cobaye femelle pesant 425^g, 2^{cm^3} d'une solution alcoolique à 20 pour 100, saturée du polymère. La solubilité du produit dans ce mélange est de $0^g,63$ pour 100 à la température de 15°, qui était celle de l'expérience. La dose administrée correspondait donc à $0^g,028$ par kilogramme d'animal.

Le cobaye n'a paru nullement incommodé. Ceci prouve que le polymère est beaucoup moins toxique que l'acide cyanhydrique. En effet, M. Desgrez [2] a montré que, dans les mêmes conditions, $0^g,0032$ d'acide cyanhydrique par kilogramme d'animal provoque la mort en 20 minutes.

Nous avons eu recours ensuite à l'expérimentation par la voie buccale. Nous avons reconnu que la dose toxique est de $0^g,75$ par kilogramme d'animal. Les symptômes de l'intoxication sont les suivants :

A une période de somnolence et de frissons, succèdent une période d'agitation, puis des selles abondantes et diarrhéiques, de la parésie, des attaques convulsives avec paraplégie. La respiration est rapide et haletante. L'œil est injecté d'un liquide blanc abondant, La mort survient après 6 heures environ.

A l'autopsie, l'estomac paraît très hypertrophié. Son volume est environ triple du volume normal. Il est rempli d'une bouillie claire granuleuse ne contenant plus de polymère inaltéré.

Au pylore, il présente de larges plaques sanguinolentes.

On remarque sur le foie des lésions jaunes et sur les poumons de grandes plages violettes.

Les oreillettes sont remplies d'un sang très noir visqueux.

Les intestins et les reins ne présentent aucun caractère spécial.

Nous avons recherché l'acide cyanhydrique libre dans les organes au moyen du papier picrosodé de M. Guignard, suspendu dans l'atmosphère

---

(1) CH. BEDEL, *Sur un polymère de l'acide cyanhydrique* (*Comptes rendus*, t. 176, 1923, p. 168).

(2) DESGREZ, *Sur la toxicité de deux nouveaux nitriles et l'action antitoxique de l'hyposulfite de soude vis-à-vis de l'un d'eux* (*Comptes rendus*, t. 152, 1911, p. 1707).

d'un flacon, où se trouvaient des organes contusés. L'estomac renferme un peu d'acide cyanhydrique libre; les reins en contiennent des quantités notables.

Heymans et Masoin [1] les premiers et quelques auteurs, après eux, ont signalé l'action antidote de l'hyposulfite de soude vis-à-vis de certains nitriles par formation de sulfocyanure décelable dans les urines.

L'hyposulfite de soude et le polymère ne réagissent ni *in vitro* ni *in vivo*.

De plus, l'hyposulfite de soude, absorbé en même temps que le produit, est sans action antitoxique. Toutefois, les symptômes de l'intoxication paraissent légèrement modifiés. Les urines sont plus abondantes. Il se produit une seule crise accompagnée de paralysie dont l'issue est fatale. La mort survient plus rapidement en 3 à 5 heures.

A l'autopsie, on observe les mêmes lésions des organes que dans l'intoxication par le polymère seul; mais, dans tous les cas, la recherche de l'acide cyanhydrique libre est négative.

Le polymère de l'acide cyanhydrique est donc extrêmement peu toxique: les symptômes observés rappellent ceux de l'intoxication cyanhydrique. Ceci s'explique aisément puisque le produit paraît se transformer dans l'organisme en régénérant de l'acide cyanhydrique.

MICROBIOLOGIE. — *Recherches sur l'acide pyruvique considéré comme facteur d'anaérobiose.* Note de M. **Albert Berthelot**, présentée par M. E. Roux.

En étudiant avec mon regretté collaborateur Dominique Bertrand les microbes acidaminolytiques aérobies de la flore intestinale [1], j'avais remarqué que certains d'entre eux, comme le *B. aminophilus* ou autres espèces voisines du *B. lactis aerogenes*, produisaient, dans les milieux glucosés, des substances qui favorisaient le développement de germes anaérobies tels que le *B. perfringens* ou le *B. sporogenes*. Quelques années plus tard j'ai retrouvé des germes acidaminolytiques identiques ou analogues dans des blessures de guerre, compliquées de gangrène gazeuse ou de graves accidents généraux

---

[1] Heymans et Masoin, *Étude physiologique sur les dinitriles normaux* (*Arch. intern. Pharmocodyn.*, t. 3, 1897, p. 77); *La toxicité diachronique de quelques composés cyanés* (*Ibid.*, t. 7, 1900, p. 297).

[1] Albert Berthelot et Dominique Bertrand, *Comptes rendus*, 1911, 1912 et 1913.

d'auto-intoxication ([1]), et j'ai également constaté une action favorisante des cultures filtrées de ces microbes sur les mêmes espèces anaérobies et sur le Bacille histolytique de Weinberg et Séguin.

Dans les deux cas, en analysant les milieux où s'étaient développés ces germes favorisants, j'y ai trouvé, à côté du glucose en excès, d'autres substances réductrices dont l'apparition dans les cultures coïncidait avec celle de l'influence favorable sur les anaérobies. Je me contentai alors de noter ce fait en me proposant de préciser la nature des composés réducteurs formés par l'étude biochimique plus approfondie du *B. aminophilus* et des germes du même groupe.

Il y a deux ans, en étudiant avec M^lle^ Ossart diverses bactéries acétonogènes aérobies ou facultatives ([2]) j'ai remarqué que de l'acide pyruvique se formait dans les couches moyennes ou profondes de cultures en bouillie de pomme de terre dont la surface était recouverte d'un épais voile microbien.

Ayant établi que ces mêmes germes donnaient également naissance à de l'acide pyruvique quand ils se développaient en eau peptonée glucosée, nous avons analysé les cultures du *B. aminophilus* dans ce même milieu et en solution nutritive synthétique. Nous avons constaté que cette bactérie produisait aussi, entre autres corps réducteurs comme l'acétylméthylcarbinol, une proportion beaucoup plus forte d'acide pyruvique. De plus, en cultivant nos germes acétonogènes ou acidaminolytiques dans un milieu synthétique où l'azote était fourni par le sulfate d'ammonium et l'azotate de potassium, tandis que le carbone était donné par un acide acyclique, nous avons observé que, sur douze acides essayés, l'acide pyruvique était soit le mieux utilisé, soit celui qui modifiait le plus profondément le bilan chimique de nos fermentations. Ces constatations, au moins en ce qui concerne l'assimilation de l'acide pyruvique par les bactéries, confirment les intéressant résultats qu'ont obtenus MM. Cambier et Aubel avec le *B. coli*, le B. pyocyanique et le bacille fluorescent de Flügge cultivés dans un milieu synthétique où l'azote provenait du chlorure d'ammonium ([3]).

Ces quelques faits et ce que l'on connaît des propriétés biochimiques de cet acide cétonique m'ont amené à penser que l'action du *B. aminophilus* et d'autres germes favorisants était peut-être liée, dans une certaine mesure,

---

([1]) Albert Berthelot, *Ptomaïnes et plaies de guerre* (*Comptes rendus*, t. **166**, 28 janvier 1918, et t. **168**, 27 janvier 1919).

([2]) Albert Berthelot et M^lle^ Ossart, *Comptes rendus*, t. **172**, 2 novembre 1921.

([3]) R. Cambier et E. Aubel, *Comptes rendus*, t. **175**, 3 juillet 1922.

à la formation d'acide pyruvique. Ainsi que je vais l'exposer, une expérience très simple m'a permis de vérifier l'exactitude de cette hypothèse.

Dans des tubes à essais de 17^{mm} de diamètre, contenant 10^{cm^3} de bouillon Martin stérile, récemment préparé, j'ai introduit aseptiquement $0^g,25$ de pyruvate de potassium (1) en solution aqueuse stérilisée par trois chauffages de 15 minutes à 100°. A la moitié des tubes ainsi préparés j'ai ajouté de la même manière $0^g,25$ de glucose. J'ai alors porté ces deux séries de tubes au bain-marie bouillant, pendant 10 minutes, et, après refroidissement jusqu'à 40°, je les ai ensemencés avec les germes suivants : Bacille tétanique, Vibrion septique, Bacille du botulisme, *B. perfringens*, *B. sporogenes*, *B. putrificus*, *B. fallax*, *B. histolyticus*, *B. œdematiens*, *B. bifermentans*, *B. aerofœtidus*, *B. bifidus*, B. de Schmorl et B. du charbon symptomatique. J'ai placé tous ces tubes, simplement bouchés à l'ouate, à l'étuve à 37°, en même temps que de nombreux témoins ensemencés ou non. Au bout de 24 à 48 heures, les tubes témoins étaient restés stériles, tandis que toutes les bactéries anaérobies s'étaient développées dans les tubes renfermant du pyruvate et du glucose. Dans ceux où le bouillon ne contenait que du pyruvate seul, le *B. œdematiens* et le *B. bifidus* ne commencèrent à troubler nettement le milieu qu'au troisième jour.

J'ai renouvelé plusieurs fois cette expérience en faisant varier les conditions de milieu; certains de ces changements ont provoqué des modifications dans l'intensité et la vitesse d'apparition des phénomènes notés lors de mes premiers essais, mais dans l'ensemble j'ai toujours constaté la même influence de l'acide pyruvique et réussi à cultiver en tubes ouverts toutes les espèces anaérobies indiquées plus haut. De plus, dans les cas où je n'ensemençais les milieux qu'avec une très petite quantité de germes, ou bien quand il s'agissait d'espèces très anaérobies, j'ai observé que le développement microbien ne se manifestait activement qu'après une incubation de quelques jours, comme si la réalisation des conditions nécessaires à l'anaérobiose n'était pas seulement le fait de l'acide pyruvique, agent réducteur et aliment, mais résultait aussi de l'élaboration, aux dépens de celui-ci, d'autres substances réductrices, telles que l'acétylméthylcarbinol ou l'aldéhyde acétique.

---

(1) Dans l'emploi de l'acide pyruvique, il ne faut pas perdre de vue son altérabilité, ainsi que les transformations dont les solutions aqueuses de pyruvates alcalins sont le siège. Il y aura lieu de préciser dans quelle mesure ces transformations sont gênantes en bactériologie. Il importe aussi que les solutions de pyruvates soient bien neutres pour qu'elles ne modifient pas la réaction des milieux auxquels on les ajoute.

Qu'il agisse directement ou indirectement, l'acide pyruvique semble bien être, à l'égard des germes anaérobies, la plus importante des substances réductrices dont j'avais constaté l'action favorisante en étudiant la flore intestinale et les plaies de guerre; des expériences en cours me permettront peut-être d'établir la part qui revient aux composés qui l'accompagnent. Il apparaît comme un facteur d'anaérobiose des plus actifs puisqu'il nous donne le moyen de cultiver des anaérobies stricts, en bouillon et à l'air libre, presque aussi facilement que les plus communs des anaérobies. Les conditions chimiques de milieu qu'il crée sont cependant de telle nature qu'elles favorisent le développement de certains aérobies saprophytes ou pathogènes, dont les propriétés biologiques ou les actions biochimiques se trouvent parfois, comme je le montrerai, notablement modifiées.

De nombreuses expériences seront sans doute nécessaires pour préciser le mode d'action de l'acide pyruvique au point de vue que je viens d'envisager et, si j'ai jugé utile de signaler dès maintenant les premiers faits que j'ai observés, c'est surtout en raison des multiples applications microbiologiques, biochimiques et médicales qu'ils permettent d'envisager.

PHYSIOLOGIE PATHOLOGIQUE. — *De l'importance du calcium et du potassium dans la physiologie pathologique du cancer.* Note de M. **Maurice Wolf**, présentée par M. Widal.

Depuis 2 ans nous nous sommes attaché à étudier quelles sont les substances qui interviennent dans le mécanisme pathogénique du cancer. Nous voudrions insister ici surtout sur certains minéraux qui nous ont paru intervenir d'une façon tout à fait prépondérante dans l'évolution du cancer.

Les analyses des substances organiques semblent démontrer qu'il n'intervient pas de corps nouveau de constitution étrangère à celle de nos protéines élémentaires dans le métabolisme du tissu cancéreux, Les corps que l'on y trouve en majeure partie sont des acides aminés dont la proportion complètement différente de la normale explique en partie les phénomènes qui accompagnent l'évolution du cancer.

L'étude des substances anorganiques dans le cancer a fait dès 1900 l'objet de recherches nombreuses et après Beebe, Clowes et Friesbie et Waterman ont insisté sur la différence du rapport $\frac{\text{potassium}}{\text{calcium}}$ entre les tissus sains et les tissus cancéreux.

Nous avons repris cette question en lui donnant une base expérimentale aussi large que possible et sommes arrivé à des conclusions très intéressantes quant à la genèse du cancer.

Notre technique a toujours été la même : dosage chimique du calcium (oxalate d'ammoniaque et permanganate de potasse) et potassium (sodium cobaltonitrite) dans les tissus, mise en évidence de ces minéraux dans des coupes à congélation (procédés de Mac Callum), étude histologique et cytologique, étude biologique (greffe à l'animal). Nous avons étudié de la sorte un seul type de tumeur, l'épithélioma de la glande mammaire chez une seule espèce, la souris, et nos conclusions ne sont applicables au cancer humain que par analogie.

Dans les tissus normaux de la souris le quotient $\frac{\text{potassium}}{\text{calcium}}$ présente des variations assez importantes qui vont de 5,41 (pour le foie) à 0,053 (pour le tissu conjonctif).

Dans les tissus inflammatoires (par infection pneumococcique) on trouve des variations de 4,21 (pour le foie) à 1,51 (pour le tissu conjonctif).

Dans les tissus cancéreux on trouve des variations qui se font parallèlement à l'intensité de la prolifération et oscillent entre 20-15 pour les tumeurs à développement rapide et 5-10 pour les tumeurs à développement lent. Cependant on peut observer des écarts plus considérables (chiffres maxima : 57 et 0,049).

L'étude histologique nous a permis de vérifier la prolifération du tissu cancéreux que mesure l'étude biologique de la greffe cancéreuse suivant un mode que nous avons établi avec J. Froisier. La greffe évolue d'une façon toute différente suivant sa teneur en calcium qui la fait ralentir ou sa teneur en potassium qui l'accélère, et nous avons pu vérifier ces faits en modifiant arbitrairement les proportions de ces minéraux par le séjour prolongé dans les solutions faibles de ces sels.

L'étude histochimique permet de déceler l'accumulation intraprotoplasmique de ces minéraux et de constater que le calcium se répartit d'une façon diffuse, tandis que le potassium se dispose surtout au voisinage du noyau. Il est à remarquer d'ailleurs que l'imprégnation par un des minéraux ne fait jamais complètement disparaître l'autre et souvent même ne le fait pas diminuer notablement. De plus on constate un fait très important, c'est que si les tissus normaux ont une capacité de résorption à peu près constante, les tissus cancéreux présentent une perméabilité cellulaire tout à fait exagérée. C'est ainsi que le tissu cancéreux arrive à absorber le triple de sa

teneur initiale en potassium et à accumuler dans certains cas une quantité de calcium 20 fois supérieure à son taux initial.

L'étude cytologique montre que ces résorptions intracellulaires s'accompagnent de modifications protoplasmiques importantes. Le potassium provoque un état de dilution qui se traduit par une exagération des phénomènes vitaux et une accélération évolutive, le calcium cause une condensation cytoplasmique à laquelle correspond un ralentissement évolutif et une réduction des mouvements cellulaires.

De ces faits on peut conclure :

1° Que le tissu cancéreux présente vis-à-vis du potassium et du calcium une perméabilité très exagérée par rapport à celle des tissus normaux;

2° Que le potassium et le calcium jouent dans le mécanisme pathogénique et évolutif du cancer un rôle important qui s'explique peut-être par leur antagonisme de rayonnement électroniqne (Zwaandemaaker);

3° Que la capacité de résorption expérimentale chez la souris peut aller pour le potassium jusqu'à trois fois, pour le calcium jusqu'à vingt fois le taux initial, chiffres que l'on retrouve dans des analyses chimiques de cancers humains;

4° Que l'accumulation simultanée mais en quantités absolues variables et indépendantes de ces deux minéraloïdes règle le rythme vital, c'est-à-dire l'activité prolifératoire du tissu cancéreux;

Qu'il paraît indiqué d'utiliser pratiquement l'action retardante et inhibante du calcium sur le cancer d'autant plus que la cellule cancéreuse est capable d'en résorber une quantité si considérable.

D'après nos recherches dans cette voie, le calcium ne semble cependant capable d'agir efficacement que sous sa forme dissociée et ionique. Il apparaît cependant dès à présent que l'on pourra obtenir des résultats thérapeutiques nouveaux et importants en joignant à la thérapeutique du cancer par les rayonnements physiques l'action physico-chimique du calcium ionique, d'autant plus que ce corps n'est à peu près jamais toxique pour l'homme.

ZOOLOGIE. — *Sur la castration des Crustacés Décapodes parasités par des Épicarides.* Note de M. **Charles Pérez**, présentée par M. E.-L. Bouvier.

Les Épicarides parasites des Crustacés Décapodes exercent indirectement sur l'activité génitale de leur hôte une influence perturbatrice, sur

laquelle Giard a particulièrement attiré l'attention, et qui peut se manifester, suivant les espèces, avec des degrés très divers d'intensité.

Elle peut aller jusqu'à la castration à peu près complète; et, sans doute à la faveur d'une installation précoce du parasite, précédant l'apparition des caractères sexuels secondaires de l'hôte, elle peut modifier profondément ces caractères, et faire, par exemple, apparaître chez le mâle des appendices abdominaux se rapprochant du type femelle. Tels sont les cas observés chez les Décapodes nageurs (*Leander*, *Palæmon*, *Pandalus*, *Virbius*, *Hippolyte*) et chez quelques Anomoures (*Eupagurus*, *Galathea*) ou Thalassinidés (*Gebia*).

Chez les Crabes, où l'installation du parasite doit être plus tardive, postérieure à l'établissement des caractères sexuels secondaires, ceux-ci ne sont généralement pas affectés, et la castration incomplète se borne à une atrophie plus ou moins marquée de la glande génitale : l'organe reste presque toujours manifeste à la simple dissection; il est simplement réduit dans sa taille et dans son activité : diminution chez le mâle des poussées spermatogénétiques; chez la femelle, inhibition de la croissance des oocytes et de la formation du vitellus.

A cet égard, les *Xantho floridus* Leach de la région de Roscoff sont relativement peu affectés. La présence simultanée, chez un même hôte, de deux parasites (soit deux *Cancricepon pilula* Gd. et B., soit un *Cancricepon* et un *Cancrion floridus* Gd. et B.) n'arrive pas à faire disparaître l'ovaire ; et chez ces mêmes Crabes, on peut observer des femelles porteuses de gros *Cancricepon* adultes, et dont l'ovaire, assez volumineux, présente, au moins par places, des oocytes en voie de croissance manifeste et colorés par un vitellus assez abondant. La présence de sperme dans les oviductes de ces femelles atteste un accouplement antérieur; elles sont donc poursuivies par les mâles comme de véritables femelles; et, si l'on se rappelle que les Crabes s'accouplent généralement avec des femelles molles, venant immédiatement de muer, ce serait, en faveur d'une persistance de la mue chez les individus parasités, une présomption de plus à ajouter aux observations directes mentionnées dans une Note antérieure.

Le *Portunus pusillus* Leach, parasité par un *Portunion n. sp.*, adulte et de grande taille par rapport à l'hôte, conserve de même un ovaire assez volumineux avec oocytes chargés de vitellus.

Mais c'est surtout chez les *Porcellana longicornis* Pennant, porteuses de *Pleurocrypta porcellanæ* Hesse, que l'influence du parasite sur l'activité génitale de l'hôte paraît réduite au minimum. Non seulement les femelles

parasitées présentent un ovaire bien développé, avec toutes les étapes de la croissance des oocytes et de l'accumulation du vitellus, mais encore elles arrivent à pondre et à incuber leurs œufs jusqu'à l'éclosion normale des embryons; au moment où ceux-ci sont déjà assez avancés, une nouvelle poussée de vitellogénèse se manifeste dans l'ovaire, annonce de la ponte suivante. La reproduction n'est donc, dans ce cas, nullement supprimée par le parasite.

On peut toutefois se demander s'il n'y a pas une réduction de la fécondité, dont la mesure serait fournie par la diminution du nombre des œufs pondus. A cet égard, voici les nombres d'œufs observés en incubation chez des femelles parasitées : 25, 46, 87, 137, 145, 247, 259, 305, 317. A titre de comparaison, les dénombrements faits sur des femelles indemnes, prises au hasard, ont donné : 22, 49, 55, 61, 66, 80, 144, 160, 208, 249, 299, 314, 336, 387, 441, 543. On voit tout d'abord que normalement, chez des femelles adultes, et à la même saison, le nombre des œufs pondus varie entre des limites étendues. Cette fluctuation nécessiterait l'observation d'un plus grand nombre d'individus avant de formuler des conclusions définitives. Il semble s'indiquer que, si les femelles parasitées n'atteignent pas le maximum de fécondité dont les femelles indemnes sont susceptibles, leurs pontes se maintiennent cependant à des chiffres moyens.

A 15^{h}55^{m}, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16^{h}20^{m}.

É. P.

ERRATA.

—

(Séance du 4 juin 1923.)

Note de M. *G. Tanret*, Sur quelques bases dérivées de la pseudopelletiérine :

Page 1660, ligne 11, *au lieu de* éther atropique, *lire* éther tropique.

FIN DU TOME CENT-SOIXANTE-SEIZIÈME.